

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

Zulassung der Arbeit: 19.05.2004

Wissenschaftliches Kolloquium: 02.11.2004

Prüfungsausschuss:

Prof.Dr.H.G.Alt (Vorsitzender)
Prof.Dr.H.Hoffmann (Erstgutachter)
Prof.Dr.E.Roessler (Zweitgutachter)
PD Dr.M. Gradzielski
Prof. Dr. J.Breu

UNTERSUCHUNGEN ZUR HERSTELLUNG
STRUKTURIERTER, NANOPORÖSER SILICA - GELE

Doktorarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
im Fachbereich Biologie, Chemie und
Geowissenschaften der Universität Bayreuth

von Annette Fischer

aus Naila

2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Theoretische Grundlagen und Methoden	9
2.1	Der Sol-Gel-Prozess	9
2.1.1	Der Einsatz von Tensidmolekülen als Template in der Sol-Gel-Synthese	13
2.1.2	Das Aggregationsverhalten von Tensiden	17
2.1.3	Der Gelpunkt	22
2.1.4	Die Gelalterung	23
2.2	Trocknungsverfahren von Gelen	23
2.3	Oberflächencharakterisierung durch Gasadsorptionsmessungen	25
2.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	28
2.5	Deuterium - NMR - Spektroskopie	29
3	Messapparaturen	36
4	Chemikalien	38
4.1	Glykolester der Orthokieselsäure	38
4.2	Weitere Chemikalien	42
5	Sol - Gel - Übergang des Glykolesters	47
5.1	NMR - Untersuchungen des Sol-Gel- Prozesses	47

6 Sol - Gel - Übergang bei Tensidzusatz	58
6.1 Untersuchung von Templatsystemen zur Herstellung geordneter poröser Materialien	59
6.2 Flüssigkristalline Phasen mit C ₁₄ DMAO	59
6.3 Lamellare Phase des Systems C ₁₄ DMAO, n-Hexanol, H ₂ O und HCOOMe	59
6.3.1 Esterhydrolyse	59
6.3.2 Phasendiagramm	61
6.3.3 Ordnungszustand lyotroper Phasen im Magnetfeld . . .	62
6.3.4 Orientierungsprozess und Phasenübergang von der L ₃ - Phase zur L _{αh} - Phase	65
6.3.5 Orientierung der lamellaren Phase	82
6.3.6 Hydratationseffekte	87
6.3.7 Scherung der lamellaren Phase	89
6.4 Hexagonale Phase des Systems C ₁₄ DMAO, H ₂ O und HCOOMe	95
6.4.1 Orientierungsprozess und Phasenübergang von der L ₁ - zur H _α - Phase	97
6.4.2 Orientierung der hexagonalen Phase	100
6.4.3 Winkelabhängige Aufspaltung der hexagonalen Phase	104
6.5 Stabilität der Mesophasen	105
6.6 Konzentrationsabhängigkeit	107
6.7 Alterungseffekt	111
6.8 Das System C ₁₂ E ₅ und H ₂ O	113
6.8.1 Das Phasendiagramm	113
6.8.2 Orientierungsprozess und Phasenübergang von der isotropen zur lamellaren Phase	114
6.8.3 Orientierungsprozess und Phasenübergang von der isotropen zur hexagonalen Phase	116
6.8.4 Konzentrations- und Alterungseffekte	118

6.9	Umsetzung der Phasen mit dem Glykolester	121
6.10	Trocknung der Gele und Eigenschaften der Aerogele	129
6.10.1	Makroskopische Beurteilung der Aerogele	130
6.10.2	Die Porenstruktur der Aerogele	131
6.10.3	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	137
6.10.4	Thermogravimetrische Untersuchungen	144
6.11	Das System $C_{12}E_7$ und Hexanol	146
6.11.1	$C_{12}E_7$, Hexanol und C_{14} DMAO	147
6.11.2	$C_{12}E_7$, Hexanol und Laurinsäure bzw. Laurinsäuremethylester	150
6.11.3	$C_{12}E_7$, Hexanol und C_{14} - Betain	152
6.12	PTFE - Fibrillenlösung und Si - Prekursor	154
6.12.1	Charakterisierung der Gele und Gelierdauer	154
6.12.2	Verhalten der Proben mit PTFE - Fibrillen im Magnetfeld	156
6.13	PTFE - Fibrillenlösung, A_1 und Si - Prekursor	158
6.14	PTFE - Fibrillenlösung, F127 und Si - Prekursor	159
7	Zusammenfassung	162
8	Summary	166

Kapitel 1

Einleitung

Technische Innovationen und wissenschaftliche Erfolge sind häufig auf eine einfache Tatsache zurückzuführen: Ein neues Material, ob zufällig gefunden oder bewusst entwickelt, ermöglicht Verfahren, die mit bisherigen Stoffen nicht durchführbar waren. So stehen materialwissenschaftliche Entwicklungen hinter den heutigen Kommunikationstechnologien, der Raumfahrttechnik und dem modernen Flugzeugbau und nicht zuletzt auch hinter den Erfolgen der modernen Medizin.

Nanoporöse keramische Materialien, die über neuartige Synthesewege hergestellt werden, haben in jüngster Zeit vor allem auf speziellen Anwendungsgebieten, wie Membranen, Multilayerbauteilen oder nanostrukturierten Verbundmaterialien verstärkt für Aufsehen gesorgt. Dadurch ist der Sol - Gel Prozess, insbesondere wegen seiner Möglichkeit sowohl Monolithe als auch dünne Schichten herzustellen in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Durch Steuerung der Synthesebedingungen und gezielte Optimierung des Herstellungsprozesses können Porosität und andere Materialeigenschaften variiert werden, denn davon hängen Fließ- und Transporteigenschaften, katalytische Aktivität, Effizienz bei Separationsprozessen oder Adhäsionseigenschaften von Materialien dieser Stoffe ab. So werden beispielsweise akustisches Verhalten und Transporteigenschaften von der Oberflächenstruktur und den vorhandenen Poren beeinflusst. Ein Ziel aktueller Forschung ist es deshalb, Na-

nokomposite definierter Gestalt und Porosität zu konstruieren. Bei der Herstellung von Materialien, die für solche Anwendungen in Frage kommen, ist es also entscheidend, dass die gewünschte Struktur und die damit verbundenen Eigenschaften durch gezielte Synthese auf das Endprodukt übertragen werden können. Kontroll- und Designprinzipien bei der Biomineralisation zeigen faszinierende Ergebnisse bei der räumlich orientierten Keimbildung und Erzeugung geordneter multikristalliner Bereiche. Oft werden dabei vororganisierte organische Materialien, wie z.B. selbstorganisierte Vesikel, durch Replikation in anorganische Strukturen überführt. Obwohl diese Prozesse in ihrem Ablauf sehr schwer zugänglich sind, eignen sie sich doch als Leitfaden zur Synthese anorganischer Materialien mit komplexer Struktur. Es wird also versucht biologische Konzepte wie Morphogenese, Replikation, Selbstorganisation oder Transkription auf die gezielte Synthese komplexer Hybridmaterialien zu übertragen [1]. Dabei befasst sich die aktuelle Forschung neben der Herstellung sogenannter Nanopartikel [2] zunehmend mit mesoporösen Materialien, die ein geordnetes Porensystem mit Durchmessern im Bereich von 10-1000 Å aufweisen [3][4][5]. Vorreiter dieser Substanzklasse sind Zeolithe, also kristalline, hydratisierte Alumosilicate, deren Gerüststruktur Alkali- bzw. Erdalkalimetallatome enthalten [6]. Aufgrund ihres charakteristischen Strukturprinzips weisen Zeolithe eine einheitliche, wohldefinierte Porenstruktur auf. Ein neuer Trend bei ihrer Herstellung ist der Einsatz von Templaten, z.B. organischen Verbindungen, die gezielt auf die Struktur Einfluss nehmen [7]. So hat die Gegenwart von organischen Kationen, wie z.B. Tetrapropylammonium ($(C_3H_7)_4N^+$) große Bedeutung für zahlreiche Zeolithstrukturen, besonders für den Zeolith ZSM-5 (Zeolith Socony Mobil), der beispielsweise nur mit Tetrapropylammonium aus einem wässrigen Gel auskristallisiert. Die dabei gebildeten Einkristalle haben eine mittlere Größe von ein bis zwei Mikrometern. Eine große innere Oberfläche mit über 1000 m²/g und ein ausgeprägtes Tunnel- und Kanalsystem mit maßgeschneiderten Abmessungen schaffen ideale Voraussetzungen für eine technische Anwendung im Bereich der Katalyse. Weitere Einsatzgebiete finden Zeolithe auf dem Waschmittel-

sektor und als Molekularsiebe bzw. Sorbentien [8]. Allerdings ist das Anwendungsgebiet dieser Substanzklasse durch die Porengröße von weniger als 1 nm stark eingeschränkt. Zu einer wesentlichen Erweiterung des Konzepts der Templatsynthese trugen Wissenschaftler der Mobil Oil in den neunziger Jahren bei [3],[4]. Sie nutzten als Template nicht einzelne Moleküle, sondern geordnete Aggregate von Tensidmolekülen, die sich in wässriger Lösung bilden [9],[10]. Die mizellaren Strukturen dienen dabei als Schablonen für die Größe und Verteilung der Poren im Endmaterial. Die Tatsache, dass durch mizellare und flüssigkristalline Phasen die Anordnung von mesoporösen Silikaten beeinflusst werden kann, brachte eine ganz neue Klasse von anorganischen Materialien hervor [11], [12]. Es wurden Synthesen für mesostrukturierte Übergangsmetalloxide [13], Metallphosphate [14], -sulfide [15], und Metalle [16] mit typischen Porengrößen im Bereich von 2 - 10 nm gefunden. Der Einsatz von Blockcopolymeren [17], Emulsionen [18] und kolloidalen Latexpartikeln [19] als Templat dehnte die Porengröße über 10 nm bis in den Mikrometerbereich aus. Die ebenfalls mögliche Synthese von mesoporösen Silikatfilmen [20] und Fasern [21] eröffnete neue Möglichkeiten für diverse Anwendungen.

Das erste mesoporöse Silikat wurde 1992 hergestellt. Die Wissenschaftler von Mobil Oil verwendeten dabei drei unterschiedliche Silikatprecursoren: eine wässrige Natriumsilikatlösung, eine wässrige Tetramethylammoniumsilikatlösung in Verbindung mit Aerosilen und Tetraäthylorthosilikat. Die saure Precursurlösung wird in wässriger Lösung mit Tensiden, wie z.B. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})/\text{Cl}$ vermischt und für einige Stunden bei 100°C getempert. Unabhängig vom verwendeten Precursor liefern alle Synthesen als Produkt ein mesoporöses Pulver. Der Bildungsmechanismus ist noch nicht geklärt. Man vermutet, dass Silikat und Tensid in einem synergistischen Zusammenspiel eine flüssigkristalline Phase ausbilden [22], [23], [24], [25]. Eine gezielte Steuerung der Reaktion ist dadurch nicht möglich. Eine Optimierung des Prozesses ist deswegen auch nur durch Vergleich der erhaltenen Produkte unter verschiedenen Synthesebedingungen zu erreichen. Dieses Problem

kann aber umgangen werden, indem man zu einer schrittweisen Synthese übergeht. Ausgangspunkt dieser step by step Synthese ist eine flüssigkristalline Tensidphase. Der anorganische Prekursor wird in dieser voraggregierten Phase gelöst ohne sie dabei zu verändern. Damit entsteht die hochgeordnete Struktur nicht erst in einem nicht kontrollierbaren Zusammenspiel von Prekursor und Templat, sondern kann systematisch eingestellt werden. Die Ordnung der voraggregierten Templatphase kann durch eine gezielte Temperatureinstellung oder das Anlegen äußerer Felder (Magnet- oder Scherfeld) erhöht werden. Anschließend wird der anorganische Prekursor gezielt um das organische Templat zum Gelieren gebracht. Die vorher eingestellte flüssigkristalline Phase darf dabei aber nicht zerstört werden. Da sich das entstehende Silikagel während der Kondensation der Geometrie des Reaktionsgefäßes anpasst, kann man die Struktur nicht nur mikroskopisch, sondern auch makroskopisch variieren. Dadurch lassen sich nicht nur Pulver, sondern auch Silikatblöcke und dünne Filme herstellen. Durch einen geeigneten Trocknungsprozess wird anschließend aus dem kondensierten Gel das Lösungsmittel entfernt. Die Tensidaggregate können ausgewaschen oder später beim Calcinieren ausgebrannt werden. Die durch das Trocknen gewonnenen Aerogele sind unter den festen Materialien einzigartig. Ihr Hauptbestandteil ist Luft, die von einem äußerst filigranen, festen Netzwerk umgeben ist. Dieses Netzwerk ist die Basis von Aerogelen, deren Dichte nur dreimal so hoch wie die von Luft ist. SiO_2 - Aerogele haben viele interessante Eigenschaften, z.B. eine hohe Transparenz, die der von Glas nahe kommt und eine extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit vergleichbar mit der von Styropor oder Polyurethanschäumen. Die hohe Porosität aufgrund der offenen, zylinderförmigen und verzweigten Mesoporen führt zu Bulkichten, die im Bereich von 0.004 bis $0.5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ liegen. Diese Materialien, die Poren und Strukturen im Nanometerbereich besitzen, finden Anwendungen in der Katalyse, der Filtrations- und Medizintechnik. Die Entstehung des verzweigten, dreidimensionalen Gelnetzwerks ist eine der Schlüsselschritte bei der Synthese von Aerogelen. Die Strukturen der Gelnetzwerke und die damit verbundenen physikalischen

Eigenschaften der Aerogele hängen ganz entscheidend von der Wahl der Vorstufen und der chemischen Reaktionspartner bei der Herstellung der Gele ab. Die Weichen für die späteren Materialeigenschaften werden also bereits zu Beginn des Herstellungsprozesses gestellt.

Diese Doktorarbeit soll dazu beitragen, die Beziehung zwischen der zugrundeliegenden Sol - Gel Chemie und den resultierenden Eigenschaften des Materials aufzuzeigen, die die Grundlage für ein chemisches Design von Aerogelen bildet. Die kontrollierte Synthese von Strukturen bekannter Substanzen, die gezielte Konstruktion von Poren und die Optimierung von Materialeigenschaften spielen dabei eine entscheidende Rolle. Der Übergang vom Sol zum Gel und das Zusammenwirken von Tensid - Templatphase und Silikat stehen deshalb im Zentrum der vorliegenden Arbeit. Aus diesem Grunde wurden die strukturellen Entwicklungen beider Komponenten während der Gelierung untersucht. Ein wichtiger Aspekt für eine spätere Templatsynthese war auch die Untersuchung geeigneter Templatphasen, v.a. hinsichtlich deren Orientierbarkeit im Magnetfeld und deren Verträglichkeit mit dem in dieser Arbeit verwendeten Glykolprekursor. Dabei ist v.a. von Interesse, ob im SiO_2 - Gel flüssigkristalline Phasen erhalten bleiben können. Schließlich werden noch Ergebnisse von Trocknungsversuchen an Silikagelen, die durch eine Templatsynthese hergestellt wurden, präsentiert.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen und Methoden

2.1 Der Sol-Gel-Prozess

Das Sol-Gel-Verfahren spielt eine wesentliche Rolle bei der Herstellung von keramischen, mikroporösen Werkstoffen für zahlreiche technische Anwendungen [26][27][28]. Ein Grund dafür ist, dass im Vergleich zu traditionellen keramischen Prozessen bei geringeren Temperaturen gearbeitet werden kann und dabei sowohl auf die Mikrostruktur als auch auf die Form des produzierten Materials gezielt Einfluss genommen werden kann.

Im folgenden Abschnitt werden einige grundlegende Begriffe des Sol-Gel-Prozesses erläutert.

In einem Sol sind kolloide Teilchen mit Größen im Bereich von 1-1000 nm in einer Flüssigkeit dispergiert. Ein Gel ist ein elastischer Körper mit einem Porensystem im Submikrometer-Bereich. Üblicherweise besteht es aus zwei Phasen, einem festen kontinuierlichen, dreidimensionalen Netzwerk und einer Flüssigkeit, welche durch das Gelnetz eingeschlossen ist [29].

Der Sol-Gel-Prozess beschreibt das Wachstum kolloidaler Partikel und ihre anschließende Verknüpfung zur Ausbildung eines Gels. Nach der Gelierung und eventuell einer Alterungszeit muss das Lösungsmittel aus den Poren des

porösen Materials entfernt werden.

Trocknet man die Gele an Luft, ziehen sie sich zusammen und es bilden sich Risse. Man erhält stark geschrumpfte Gele, die als Xerogele bezeichnet werden. Wird die Porenflüssigkeit unter überkritischen Bedingungen entfernt (überkritisches Trocknen) ist die Wahrscheinlichkeit geringer, dass die Gelstruktur kollabiert. Ziel ist es, dass diese nach dem Trocknen erhalten bleibt. Aerogele mit intakter Gelstruktur können Porenvolumen bis zu 98% des Probenvolumens und Dichten von nur 0.004g/cm^3 aufweisen [30].

Die Stabilität getrockneter Gele kann durch eine Hitzebehandlung im Bereich von $500 - 800^\circ\text{C}$ noch erhöht werden. Bei dieser Temperatur werden die an der Porenoberfläche chemisorbierten Hydroxygruppen desorbiert. Allerdings reduziert man dadurch auch die Anzahl und Größe der Poren [31]. Abbildung 2.1 zeigt schematisch die wichtigsten Schritte bei der Herstellung von Aero- bzw. Xerogelen über die Sol-Gel-Synthese.

Das ungeordnete, verzweigte, dreidimensionale Netzwerk entsteht durch Kondensation kolloidaler Partikel. Dabei gibt es prinzipiell drei verschiedene Möglichkeiten:

- Feste Gele werden aufgelöst und die erhaltenen Sole unter geänderten Bedingungen reaggregiert.
- Durch Veränderung des pH-Wertes oder der Temperatur werden ausgehend von hydratisierten ionischen Vorstufen Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen initiiert.
- Molekulare Vorstufen werden in organischen Lösungsmitteln als Prekursor eingesetzt [33].

SiO_2 -Gele werden am häufigsten nach der dritten Alternative hergestellt. Die bekanntesten Prekursoren sind die tetrafunktionellen Alkoxysilane TMOS (Tetramethylorthosilikat) und TEOS (Tetraethylorthosilikat). In einer vorgelagerten Reaktion werden diese Moleküle hydrolysiert. Formal lässt sich der Sol-Gel-Prozess bei den Alkoxysilanen folgendermaßen beschreiben:

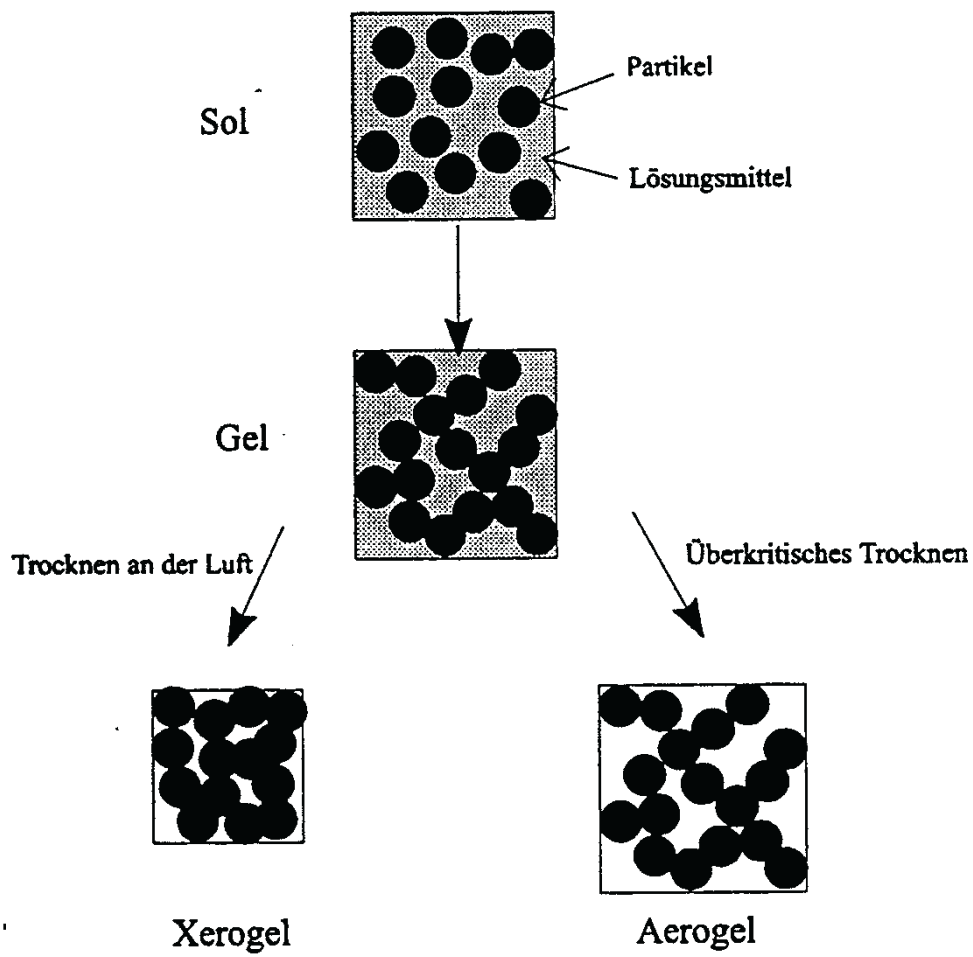
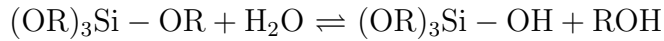
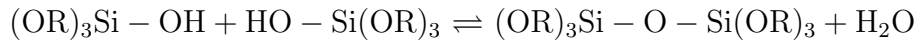
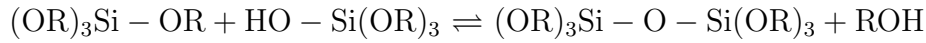


Abbildung 2.1: Schematischer Ablauf der Herstellung von Xero - und Aerogelen [32].

Hydrolyse**Kondensation**

Dabei gilt, dass die Kondensation bereits erfolgt, wenn noch nicht alle OR-Reste hydrolysiert worden sind. Durch diese Kondensationsreaktionen entstehen zunächst kleine Oligomere (Cluster) und danach Sol-Partikel, die schließlich das oxidische Netzwerk des Gels bilden. Alle intermediären Spezies enthalten jedoch noch Si-OR und/oder Si-OH-Gruppen, so dass Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in allen Stadien des Sol-Gel-Prozesses nebeneinander ablaufen. Das bei der Reaktion entstehende Wasser und der freigesetzte Alkohol verbleiben in den Poren des Gelnetzwerks. Je nach Art der Porenflüssigkeit lassen sich so Aqua- bzw. Hydrogele von Alkogelen unterscheiden. Parameter, die die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen beeinflussen und deren gezielte Veränderung zum Materialdesign verwendet werden kann, sind unter anderem die Art und Konzentration der Vorstufe sowie bei Vorstufengemischen die relativen Konzentrationen der einzelnen Komponenten, das Lösungsmittel, das H_2O /Alkoxygruppen-Verhältnis, die Temperatur und der pH-Wert. Das Lösungsmittel beispielsweise homogenisiert bei der Sol-Gel-Synthese nicht nur die Vorstufen, sondern es hat durch seine Polarität und Viskosität auch einen erheblichen Einfluss auf den Gelbildungsprozess [34][35]. Zusätzlich ist durch das Volumen der Reaktionslösung gleichzeitig das Volumen des Gelkörpers und damit seine Dichte festgelegt. Bei Aerogelen liegt der Feststoffanteil üblicherweise im Bereich von 1-15 Vol.%. Die Struktur des sich ausbildenden Gels wird vom Verhältnis k der relativen Geschwindigkeitskonstanten von Hydrolyse, k_H , und Kondensation,

k_C , bestimmt.

$$k = \frac{k_H}{k_C} \quad (2.1)$$

Ein entscheidender Parameter für die relativen Geschwindigkeiten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Tetraalkoxysilanen $\text{Si}(\text{OR})_4$ ist der pH-Wert. Im Säuren steigt k_H mit der H^+ bzw. H_3O^+ Konzentration. Geschwindigkeitbestimmender Schritt ist hier die Kondensation. So werden zunächst viele Monomere bzw. kleine Oligomere mit reaktiven OH-Gruppen gebildet. Aus elektronischen Gründen finden bevorzugt Reaktionen an terminalen Siliciumatomen statt, so dass insgesamt polymerartige Netzwerke mit kleinen Poren ausgebildet werden. Dieser Prozess ist in der Literatur als Reaction Limited Cluster Aggregation (RLCA) bekannt (siehe Abbildung 2.2). Im Basischen ist dagegen die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Hier ist eine Reaktion an den zentralen Siliciumatomen einer Oligomereinheit bevorzugt. Das entstehende Netzwerk ist geprägt durch einen partikulären Charakter mit großen Teilchen und großen Poren (kolloidale Gele). Wegen der schneller ablaufenden Kondensation werden hydrolysierte Spezies sofort verbraucht. Die Kondensation von Clustern untereinander ist relativ unwahrscheinlich. Daher wachsen die Cluster hauptsächlich durch Ankondensieren von Monomereinheiten. Dieses Modell wird als Reaction Limited Monomer Cluster Growth (RLMC) bezeichnet (siehe Abbildung 2.2) [33].

Schnelle Hydrolyse und langsame Kondensation favorisieren damit die Bildung linearer Polymere, langsame Hydrolyse und schnelle Kondensation dagegen führen zu großen, verzweigten Polymeren.

2.1.1 Der Einsatz von Tensidmolekülen als Template in der Sol-Gel-Synthese

In den letzten Jahren wurden vermehrt Versuche unternommen, Sol-Gel-Prozesse in Tensidlösungen durchzuführen. Dabei dienen die mizellaren Strukturen der Tenside gezielt als Schablonen für die Porengröße und -verteilung

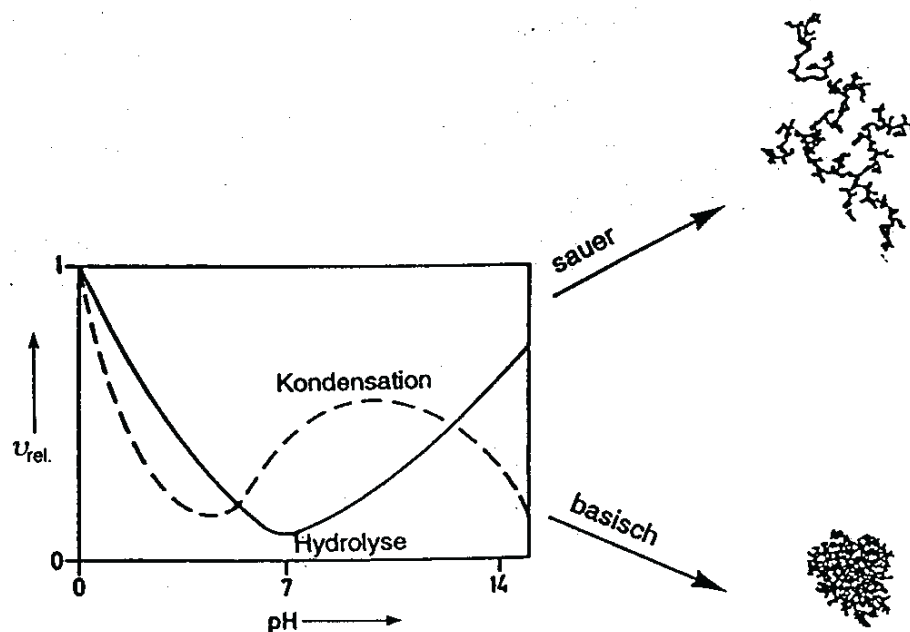


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der relativen Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen vom pH-Wert und die daraus abgeleiteten kinetischen Wachstumsmodelle nach [33]. Im Sauerer findet bei Tetraalkoxysilanen im allgemeinen ein Cluster - Cluster - Wachstum (RLCA) (oben) und im Basischen ein Monomer - Cluster - Wachstum (RLMC) (unten) statt.

des Endmaterials. In der wässrigen Umgebung der Tensidaggregate sind Silikate gelöst, die unter definierten Bedingungen gelieren. Bei Temperaturen um 500°C wird das organische Tensid unter Erhalt der anorganischen Silikatstruktur zersetzt und ausgebrannt. Als 1992 erstmals ein mesoporöses Silikat hergestellt wurde [36, 37], wurden im wesentlichen drei unterschiedliche Silikatprecursoren verwendet: eine wässrige Natriumsilikatlösung, eine wässrige Tetramethylammoniumsilikatlösung in Verbindung mit Aerosilen und Tetraäthylorthosilikat. Tenside, wie z.B. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})/\text{Cl}$, werden in wässriger Lösung mit der sauren Precursurlösung vermischt und für

einige Stunden bei 100°C getempert. Unabhängig vom verwendeten Prekursor ergeben alle Synthesen ein mesoporöses Pulver als Endprodukt (vgl. Abbildung 2.3).

Der Bildungsmechanismus ist dabei noch nicht eindeutig geklärt. Wahrscheinlich bilden Silikat und Tensid in einem synergistischen Zusammenspiel eine flüssigkristalline Phase aus. Für die technische Durchführung dieser Reaktion bedeutet dies, dass eine gezielte Einflussnahme auf das Reaktionsgeschehen nicht möglich ist. Eine Optimierung des Prozesses kann nur durch Vergleich der erhaltenen Produkte unter verschiedenen Synthesebedingungen erreicht werden. Dieses Problem kann jedoch umgangen werden, wenn man zu einer schrittweisen Synthese übergeht. In Abbildung 2.4 ist eine solche "step-by-step"-Synthese dargestellt.

Startpunkt der Synthese ist eine flüssigkristalline Tensidphase. Danach wird der anorganische Prekursor in dieser voraggregierten Phase gelöst. Ziel ist es, die Tensidphase dabei nicht zu zerstören. Die geordneten Strukturen sollen also nicht durch ein unvorhersehbares Zusammenspiel von Prekursor und Templat entstehen, sondern systematisch eingestellt werden [31]. Eine gezielte Temperaturänderung oder das Anlegen äußerer Felder (z.B. Magnetfeld) scheint als gangbarer Weg die Ordnung der Tensidphase zu erhöhen. Kann eine Orientierung der Templatphase auch nach der Zugabe des Si - Prekursors erreicht werden, kann im Anschluss daran die anorganische Spezies gezielt um das organische Templat zum Gelieren gebracht werden. Die vorher eingestellte flüssigkristalline Phase sollte sich dabei nicht mehr verändern. Es ist nicht nur möglich die Struktur mikroskopisch zu beeinflussen, sondern auch makroskopisch, da sich das entstehende Silikagel während der Kondensation dem Reaktionsgefäß anpasst. So lassen sich nicht nur Pulver herstellen, sondern auch richtige Silikat-Blöcke bzw. Monolithe und dünne Filme. Das Lösungsmittel wird durch einen geeigneten Trocknungsprozess entfernt. Die Tensidaggregate werden entweder ausgewaschen oder beim Calcinieren ausgebrannt. Mit den konventionellen Prekursoren kann ein solcher Stufenmechanismus nicht verwirklicht werden, da die verwendeten Alkoxysi-

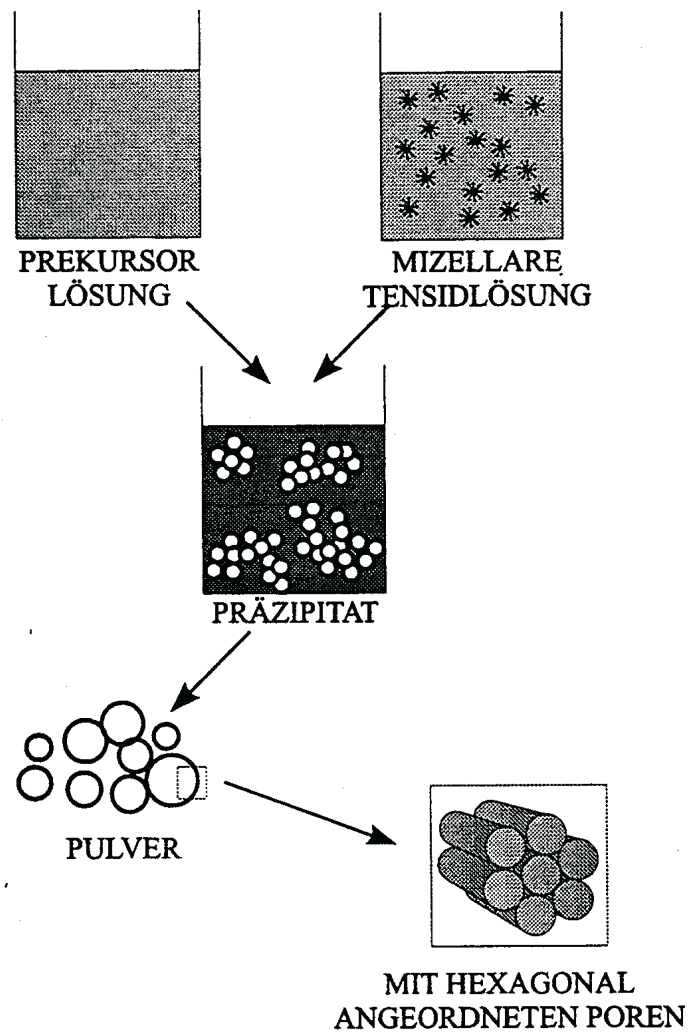


Abbildung 2.3: Schematischer Ablauf einer Templatsynthese [32].

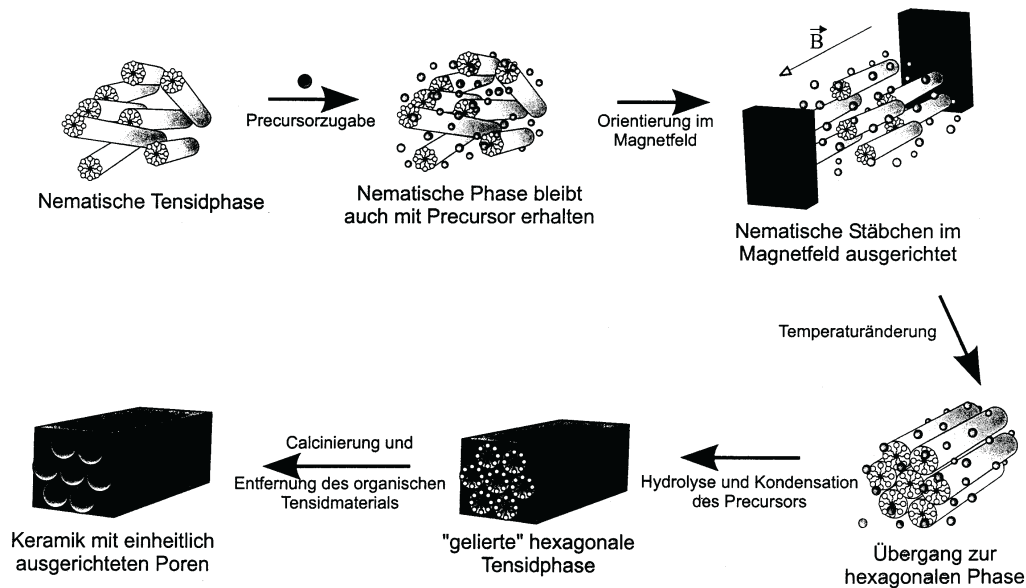


Abbildung 2.4: Schematischer Ablauf einer "step-by-step"-Synthese

lane, wie TEOS und TMOS nicht ohne Phasenseparation vermischt werden können. Sie sind in Wasser bzw. in wässrigen Tensidlösungen nicht löslich. Zusätzlich werden die hydrophoben Wechselwirkungen der Tenside durch die, während der Hydrolyse freigesetzten, kurzkettigen Alkohole beeinflusst. Dies hat zur Folge, dass die lyotropen Mesophasen zerstört werden. Ein durch Umestern mit Glykol gewonnener Prekursor (Glykolester der Orthokieselsäure) umgeht diese Nachteile, da das freigesetzte Glykol die Mesophase nicht so stark beeinflusst. Der Glykolester eignet sich dadurch für eine "step-by-step"-Synthese.

2.1.2 Das Aggregationsverhalten von Tensiden

Tenside bilden in wässrigen Lösungen aufgrund ihres amphiphilen Charakters, abhängig von ihrer Konzentration, definierte Strukturen aus. Die Konzentration, bei welcher die Mizellbildung einsetzt, wird kritische Mizellbildungskonstante (cmc) genannt und ist für jedes Tensid charakteristisch. Die

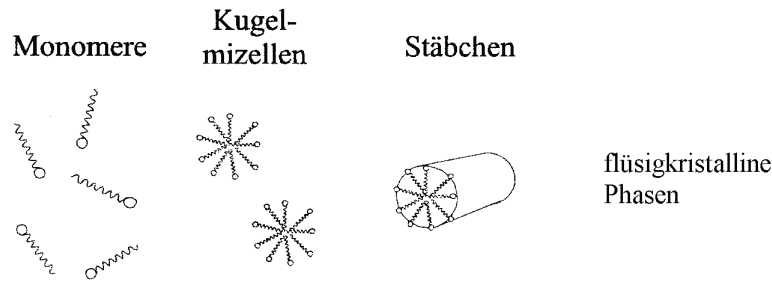


Abbildung 2.5: Aggregationsverhalten eines Tensids mit zunehmender Konzentration (von links nach rechts) [32].

Form der mizellaren Strukturen lässt sich mit Hilfe des Packungsparameters P vorhersagen.

$$P = \frac{Al}{V}, \quad (2.2)$$

wobei A der Flächenbedarf einer hydrophilen Gruppe an der Mizelloberfläche, l die Länge einer gestreckten hydrophoben Gruppe und V das Volumen einer hydrophoben Gruppe ist. Während V und l durch die Tensidkonstitution gegeben sind, wird A auch von sterischen und elektrostatischen Einflüssen der Kopfgruppe bestimmt. Mit Hilfe einfacher geometrischer Überlegungen lassen sich so die mizellaren Strukturen aus der Tensidkonstitution und den äußeren Parametern, wie Ionenstärke oder Assoziationsgrad der Gegenionen ableiten. Für $P \geq 3$ sind Kugelmizellen zu erwarten. Nimmt P Werte zwischen 2 und 3 an, so bilden sich Stäbchenmizellen. Bei vielen ionogenen Tensiden kann mit zunehmender Konzentration ein Kugel-Stäbchen-Übergang beobachtet werden. Bei hohen Tensidkonzentrationen (Volumenbruch $\phi > 0.3$) ordnen sich die Aggregate auf Grund sterischer und elektrostatischer Wechselwirkungen zu lyotropen Mesophasen [38]. Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Darstellung des Aggregationsverhalten mit steigender Tensidkonzentration.

Flüssigkristalline Phasen stehen bezüglich ihrer Ordnung zwischen Kristallen und isotropen Flüssigkeiten. Prinzipiell kann man zwischen thermo-

tropen und lyotropen Phasen unterscheiden. Im ersten Fall ist der Phasenübergang kristallin \rightarrow flüssigkristallin temperaturinduziert, im zweiten Fall erfolgt dieser Übergang durch Solvenszugabe. Die flüssigkristallinen Phasen werden nach Art der zugrundeliegenden Aggregate und der Art der Fernordnung in verschiedene Klassen eingeteilt.

Kubische Phasen

Kubische Phasen (siehe Abbildung 2.6) sind oftmals aus kugelförmigen Aggregaten aufgebaut. Sie treten bei Tensidkonzentrationen oberhalb von 40 bis 50 Gew.-% auf. Die Bildung ist allerdings nur dann möglich, wenn bei diesen Konzentrationen noch Kugelmizellen ausgebildet werden. Hinsichtlich der Richtung ihrer Aggregate besitzen kubische Phasen keine Vorzugsrichtung und zeigen deshalb auch keine Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren [32, 39].

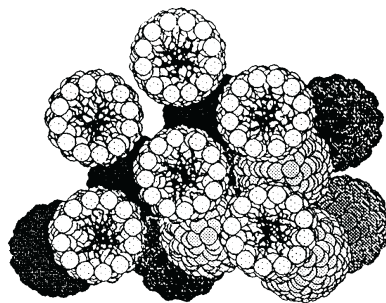


Abbildung 2.6: Kubische Phase aus sphärischen Mizellen [39].

Hexagonale Phasen

Hexagonale Phasen (siehe Abbildung 2.7) sind aus stäbchenförmigen Aggregaten aufgebaut. Sie besitzen eine zweidimensionale Schwerpunktsordnung. Wie im polykristallinen Material existieren in solchen Phasen Domänen mit verschiedener Vorzugsrichtung der Stäbchen. Hexagonale Phasen sind anisotrop und stark doppelbrechend. Sie sind bei einer Tensidkonzentration

oberhalb von 40 bis 50 Gew.-% dann zu erwarten, wenn stäbchenförmige Aggregate vorliegen [32, 39].

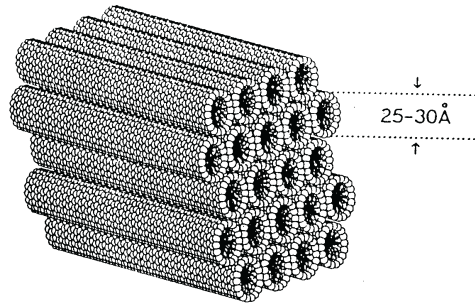


Abbildung 2.7: Hexagonale Phase aus Stäbchenmizellen [39].

Lamellare Phasen

Lamellare Phasen (siehe Abbildung 2.8) sind abwechselnd aus Tensid- und Wasserschichten aufgebaut. Dabei ist die Struktur der Tensidlamellen mit dem Aufbau biologischer Membranen vergleichbar. Sie bestehen aus Bilayern von Tensidmolekülen, deren hydrophile Gruppen dem Wasser zugewandt sind. Auch lamellare Phasen sind doppelbrechend [32, 39].

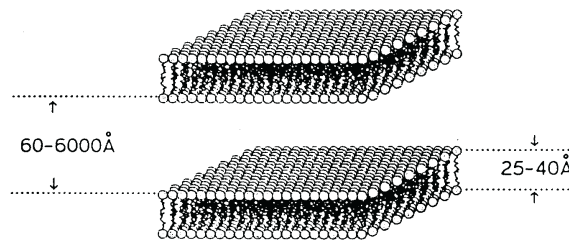


Abbildung 2.8: Lamellare Phase [39].

Schwammphase (Spongephase oder L_3 -Phase)

Bei Schwammphasen handelt es sich um optisch isotrope Phasen mit wasserähnlicher Viskosität, starker Lichtstreuung sowie Strömungsdoppelbrechung

im niedrigen Tensidkonzentrationsbereich. Die L_3 -Phase grenzt stets an eine lamellare Phase an. Gewöhnlich besteht sie aus einem Tensid, Wasser und einem Kotensid, z.B. einem Alkohol, der dazu dient die Lipophilität des Tensidsystems zu erhöhen. Experimentelle Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass es sich bei der L_3 -Phase um eine bikontinuierliche Struktur aus hochvernetzten Doppelschichten handelt [32, 10](siehe Abbildung 2.9).

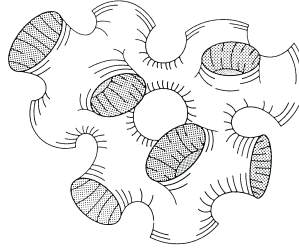


Abbildung 2.9: L_3 - Phase [39].

Nematische Phasen

Bei nematischen Phasen (siehe Abbildung 2.10) unterscheidet man je nach Form ihrer Aggregate Stäbchen- (N_C) und Scheibchenphasen (N_D). Die Aggregate besitzen eine Vorzugsorientierung, aber keine Fernordnung ihrer Massenschwerpunkte. Diese optisch anisotropen Phasen sind meist nur in einem sehr engen Temperatur- und Konzentrationsbereich zwischen 20 und 40 Gew.-% Tensid stabil [32, 39].

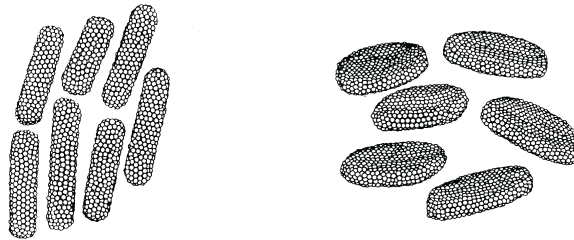


Abbildung 2.10: Nematische Stäbchenphase (links) und nematische Scheibchenphase (rechts) [39].

2.1.3 Der Gelpunkt

Sobald sich ein durchgehendes Netzwerk ausgebildet hat, ist der Gelpunkt erreicht. Der Übergang vom Sol zum Gel ist erfolgt. Qualitativ erkennt man den Gelierungspunkt daran, dass das Sol nicht mehr fließt. Das analytische Messen des Übergangs vom Sol zum Gel ist schwierig. Es existiert weder eine Aktivierungsenergie, die gemessen werden kann, noch kann der Zeitpunkt genau definiert werden, an welchem das Sol von einer viskosen Flüssigkeit zu einem elastischem Gel wird, da dieser Übergang schrittweise erfolgt. Die kolloidalen Partikel wachsen, es werden Makropartikel gebildet. Durch Verknüpfung der einzelnen Partikel wird Schritt für Schritt das Gelnetz aufgebaut. Dabei steigen Viskosität und Speichermodul G' , welches den elastischen Anteil der Probe wiedergibt. Diese Veränderungen im rheologischen Verhalten tragen dazu bei, den Gelpunkt zu bestimmen. Als Gelpunkt t_{gel} kann der Wert genommen werden, bei dem die Viskosität maximal ist [26]. Dass die Viskosität stark von den Synthesebedingungen abhängt, wird dabei aber nicht berücksichtigt.

Sacks und Sheu [40] verfolgten die Gelierung, indem sie das viskoelastische Verhalten bei der Gelierung untersuchten. In einer oszillierenden Messung wird das komplexe Schubmodul G^* bei definierter Scherrate gemessen. Das Schubmodul ist dabei definiert als :

$$G^* = G' + iG'', \text{ mit } |G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (2.3)$$

wobei G' das Speichermodul ist, das den elastischen Anteil der Probe wiedergibt und G'' das Verlustmodul, das ein Maß für den viskosen Anteil der Probe ist. G' und G'' sind frequenzabhängig. Bevor das Gel rein elastisch wird, durchläuft G'' ein Maximum. Sobald das Netzwerk zu steif zum Fließen ist und der Gelpunkt erreicht ist, wächst der elastische Anteil des Netzwerks schneller als der viskose. Das Verhältnis

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (2.4)$$

kann zur Bestimmung des Gelpunktes herangezogen werden [31]. Allerdings werden auch hier wichtige Faktoren außer Acht gelassen, z.B. dass die Größe

des Probengefäßes einen Einfluss auf die Gelierungsdauer t_{gel} hat.

2.1.4 Die Gelalterung

Mit dem Erreichen des Gelpunktes sind die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen noch lange nicht beendet, da es noch eine ganze Reihe von Alkoxid- und Hydroxidgruppen am Silikatgerüst gibt, die reagieren können. Der Gelpunkt sagt lediglich aus, dass sich zu diesem Zeitpunkt das Gelnetz über den gesamten Reaktionsraum erstreckt.

Neben fortlaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen hat auch die Ostwald-Reifung einen Einfluss auf die weitere Strukturentwicklung. An thermodynamisch ungünstigen Stellen wird das Gelnetz abgebaut, während an thermodynamisch günstigeren Stellen Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen erneut einsetzen. Man sagt, das Gel altert. Äußerlich macht sich dieser Reifungsprozess durch eine höhere Steifigkeit und ein kleineres Volumen der Gele bemerkbar, da es während dieses Prozesses zur Abflachung von Krümmungen, zum Auffüllen von kleineren Poren und durch neue Bindungen zur Kontraktion des Netzwerkes kommt [31].

2.2 Trocknungsverfahren von Gelen

Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten nasse Gele zu trocknen. Z.B. kann man die Gele in organischen Lösungsmitteln oder mit CO_2 trocknen. Weitere Möglichkeiten sind die Gefriertrocknung oder die unterkritische Trocknung. Hier soll im folgenden nur auf die überkritische Trocknung eingegangen werden.

Das Verdampfen der Flüssigkeit aus einem nassen Gel ist ein äußerst komplexer Vorgang. Wird das Lösungsmittel (LM) des Gels unter normalen Bedingungen verdampft, wird der Gelkörper um das Volumen des LM kleiner. Da das LM aus dem Inneren des Gelkörpers an dessen Oberfläche strömt, verformt sich das Gelnetz und schrumpft. Reaktive OH-Gruppen des Silikatgerüsts kommen sich räumlich näher und reagieren miteinander. Es werden neue Siloxanbrücken gebildet, das Netzwerk wird steifer, und die Oberflächen-

spannung der Flüssigkeit nimmt wegen der kleiner werdenden Porenradien zu. Das Volumen der Gele wird oft auf ein $\frac{1}{5}$ - $\frac{1}{10}$ des Ausgangsvolumens reduziert [33]. Schreitet die Verdampfung weiter fort, dann wird der Gelkörper zu steif, um weiter schrumpfen zu können. Der kritische Punkt ist erreicht. Es kommt zur Rissbildung. Im weiteren Verlauf der Trocknung verlagert sich die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche in das Innere des Gelkörpers. Zunächst benetzt noch ein kontinuierlicher Flüssigkeitsfilm die Porenwände. Bei fortschreiten der Verdampfung ist schließlich nur noch in isolierten Poren Flüssigkeit vorhanden, die das Netzwerk allein durch Diffusion über die Gasphase verlassen kann. Da große Poren beim Trocknen schneller entleert werden als kleine, bildet sich ein Spannungsunterschied zwischen unterschiedlich großen Poren aus. Das Netzwerk kollabiert.

Die überkritische Trocknung verhindert das Auftreten von Flüssigkeit/Gas-Grenzflächen und ermöglicht damit ein Entfernen der Porenflüssigkeit, ohne dass sich die bei der Gelierung gebildete Struktur stark verändert. In Abbildung 2.11 ist das Prinzip der überkritischen Trocknung schematisch dargestellt.

Das nasse Gel, dessen Porenflüssigkeit durch ein geeignetes Lösungsmittel (z.B. Aceton) ausgetauscht wurde, wird in einen Autoklaven gegeben. Temperatur und Druck werden auf Werte über dem kritischen Punkt des entsprechenden Lösungsmittels (T_c , p_c) eingestellt. Am kritischen Punkt existiert kein Dichteunterschied mehr zwischen Flüssigkeit und Gas. Das Fluid kann bei konstanter Temperatur abgelassen werden. Bei diesem Vorgang sinkt der Druck. Wenn der Umgebungsdruck erreicht ist, kann der Behälter wieder auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Bei dem ganzen Prozess ist darauf zu achten, dass die Phasengrenze zwischen der Flüssigkeit und dem Gas im Verlauf der Trocknung nicht überschritten wird [33][41].

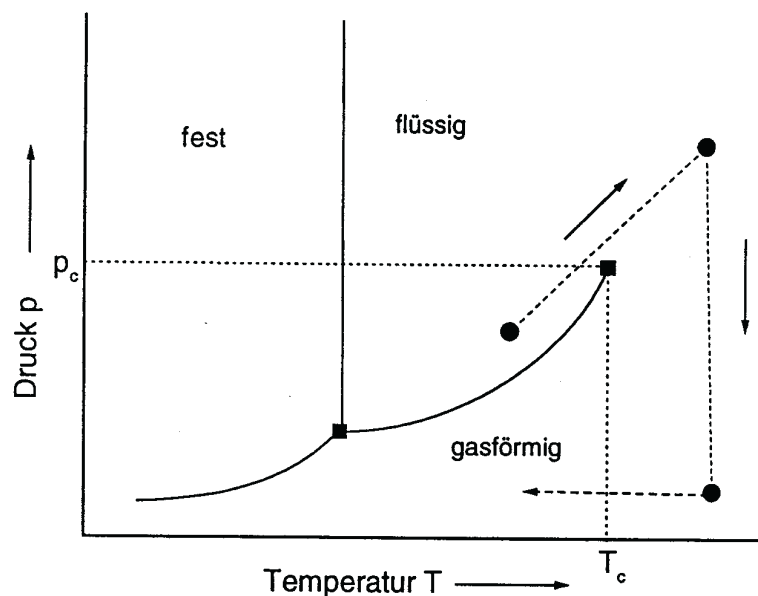


Abbildung 2.11: Prinzip der überkritischen Trocknung. Am kritischen Punkt (T_c , p_c) sind die Dichten der Flüssigkeit und des Gases gleich ($\cdots \bullet \cdots$ Weg der überkritischen Trocknung) [31].

2.3 Oberflächencharakterisierung durch Gasadsorptionsmessungen

Wichtige Größen bei der Charakterisierung von porösen Materialien sind die spezifische Oberfläche, die in m^2/g angegeben wird, und die Porenradienverteilung. Gasadsorptions- und Gasdesorptionsmessungen an einer Festkörperoberfläche sind Methoden, um diese zu messen. Entsprechend der größeren Vielfalt der Strukturen einer Festkörperoberfläche sind die Adsorptionserscheinungen an Festkörpern noch vielgestaltiger als an Flüssigkeiten. Je nach der Art der Bindung des Adsorbens spricht man von *Physisorption*, wenn nur van der Waalssche Kräfte wirksam sind, und von *Chemisorption*, wenn die Bindung mehr der chemischen gleicht. Im allgemeinen benötigt der Vorgang der Chemisorption eine definierte Aktivierungsenergie. Häufig wird auch beobachtet, dass die Moleküle zuerst physisorbiert und später bei hö-

heren Temperaturen chemisorbiert werden, wenn sie genug Energie erhalten haben, um die Energiebarriere zu überwinden.

Wird die von der Festkörperoberfläche adsorbierte Gasmenge in Abhängigkeit vom Adsorptionsdruck gemessen, erhält man Adsorptionsisothermen. Aus deren Verlauf und Gestalt lassen sich qualitative Aussagen über Wechselwirkungsenergien und die Porosität gewinnen. Die einfachste Berechnung einer Isotherme nach Langmuir basiert auf der Annahme, dass nur eine monomolekulare Adsorptionsschicht ausgebildet wird und die Adsorptionswärme unabhängig von der Bedeckung ist. Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich ein, wenn die Adsorptionsgeschwindigkeit (v_A) neuer Moleküle gleich der Desorptionsgeschwindigkeit (v_D) bereits adsorbierter Moleküle ist. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist dem Produkt aus der Konzentration der Moleküle des Adsorptivs und der freien Plätze an der Oberfläche des Adsorbens proportional. Ein Maß für die Adsorptivkonzentration ist der Druck p . Die Konzentration der freien Plätze ist dem freien Oberflächenanteil proportional. Dieser ist, wenn Θ den Bedeckungsgrad angibt, $1 - \Theta$. Für die Adsorptionsgeschwindigkeit erhält man folgende Gleichung:

$$v_A = kp(1 - \Theta) \quad (2.5)$$

Der Ansatz für die Desorptionsgeschwindigkeit, die dem Bedeckungsgrad Θ proportional ist, lautet:

$$v_D = k'\Theta \quad (2.6)$$

Da der Bedeckungsgrad Θ gleich dem Quotienten aus der Zahl N der adsorbierten Moleküle und der Zahl N_m der Moleküle in einer dicht gepackten monomolekularen Schicht ist,

$$\Theta = \frac{N}{N_m} \quad (2.7)$$

und $\frac{k'}{k}$ als Konstante b ausgedrückt werden kann, gilt für die Langmuirsche Adsorptionsisotherme die Gleichung :

$$N = \frac{N_m p}{b + p} \quad (2.8)$$

Für kleine Werte von p ($p \ll b$) steigt die Langmuirsche Adsorptionsisotherme proportional zu p an, für große Werte von p ($p \gg b$) nähert sie sich asymptotisch der monomolekularen Bedeckung N_m .

Ein Nachteil der Langmuirschen Theorie ist die Vernachlässigung der Tatsache, dass die erste adsorbierte Schicht als Substrat für eine weitere Adsorption dienen kann [42]. Diesen Effekt berücksichtigten Stephen Brunauer, Paul Emmett und Edward Teller, bei der nach ihnen benannten BET-Theorie [43]. Ihnen gelang es, eine für praktische Anwendung geeignete Adsorptionsisotherme für die Mehrschichtenadsorption abzuleiten. Der große Nutzen ihrer Isothermen liegt darin, dass man mit ihrer Hilfe die Oberfläche poröser Adsorbentien exakter als mit der Langmuirschen Theorie bestimmen kann. Nach ihr ergibt sich der Bedeckungsgrad Θ zu

$$\Theta = \frac{c \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (c - 1) \frac{p}{p_0}\right]}. \quad (2.9)$$

Unter p versteht man den Druck des adsorbierten Gases, p_0 ist der Sättigungsdampfdruck und c eine Konstante. Die Gleichung der BET-Isothermen gilt unter der Annahme, dass die Bindungsenergie für alle Schichten oberhalb der ersten Schicht gleich der Verdampfungswärme ist. Die der ersten Adsorptionsschicht folgenden Schichten sollen dabei in ihren Eigenschaften einer Flüssigkeit entsprechen. Damit wird eine kontinuierliche Änderung in der Adsorptionswärme ausgeschlossen. Unterschieden werden nur Wechselwirkungen vom Typ Molekül-Oberfläche gegenüber dem Typ Molekül-Molekül. Die Anzahl der Adsorptionsschichten geht gegen unendlich. Für niedrige Drücke ($0,05 < \frac{p}{p_0} < 0,35$) kann es zu Abweichungen von Gleichung 2.9 kommen. Da in kleinen Poren bereits bei Drücken unterhalb des Sättigungsdruckes Kondensation auftritt, lassen sich aus Gasadsorptionsmessungen Aussagen über die Porosität von Festkörpern gewinnen. Die Korrelation zwischen den Porenradien und dem Gasdruck gibt die Kelvin-Gleichung wieder:

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma V}{r} \cos \Theta \quad (2.10)$$

Der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Kapillarwand ist Θ , r ist der Porenradius, V das Molvolumen der Flüssigkeit, σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, p_0 der Dampfdruck in der Volumenphase, p der Dampfdruck des adsorbierten Gases in den Poren, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur.

Über Porenform und -größe informieren Hystereseeffekte zwischen Ad- und Desorptionsisothermen. Nach IUPAC lassen sich vier Hystereseschleifen unterscheiden, die auf bestimmte Porenformen (z.B. zylindrisch, flaschenförmig) hindeuten [44]. Das spezifische Porenvolumen V_s kann aus der adsorbierten Menge bei $\frac{p}{p_0} = 1$ errechnet werden, indem diese durch die Dichte des flüssigen Adsorptivs dividiert und auf die eingewogene Menge bezogen wird. Um Porengrößen- und Porenvolumenverteilungen zu ermitteln, muss von bestimmten Voraussetzungen über die Porenform und von der Ausbildung von Sorbatwandfilmen in den Poren ausgegangen werden. So werden z.B. bei der Porengrößenverteilung nach der BJH-Methode (Barret, Joiner und Halenda)[45] zylindrische Poren angenommen.

2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop ermöglicht eine direkte Abbildung von Oberflächen. Ein Elektronenstrahl rastert die zu untersuchende Oberfläche Punkt für Punkt ab. Man spricht deshalb oft auch vom Scannen der Oberfläche. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf der Probe werden Sekundärelektronen erzeugt. Die vom Objekt kommenden reflektierten schnellen Elektronen und die langsamen Sekundärelektronen treffen in einem Elektronenfänger auf den Szintillator, in dem sie Lichtquanten erzeugen. Diese lösen in einer Photokathode Elektronen aus, deren Strom anschließend vervielfacht und verstärkt wird. Die Bildentstehung beruht darauf, dass die Sekundärelektronenausbeute an der Oberfläche von Punkt zu Punkt verschieden ist. Je kleiner der Neigungswinkel zwischen Probenoberfläche und Primärstrahl ist, desto mehr Elektronen treten aus der Probe aus und desto heller erscheint

dieser Bereich. Neben diesem Relieffkontrast muss der Kanteneffekt berücksichtigt werden, da hervorstehende Kanten ebenfalls eine größere Anzahl von Sekundärelektronen verursachen [46, 47].

2.5 Deuterium - NMR - Spektroskopie

Als Methode zur Bestimmung der molekularen Orientierung dient die Deuterium - Kernresonanzspektroskopie. Deuterium besitzt im Gegensatz zum Wasserstoff mit dem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ einen Kernspin von $I = 1$. Daraus resultieren die magnetischen Quantenzahlen $m = 1, 0, -1$, also eine dreifache Entartung, die im statischen Magnetfeld aufgehoben wird und zu drei verschiedenen Energieniveaus führt. Kerne mit einem Kernspin $I > \frac{1}{2}$ besitzen ein Quadrupolmoment, da die Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch ist. Die Quadrupolwechselwirkung kann als Störung der Zeeman - Wechselwirkung betrachtet werden. Ohne Quadrupolwechselwirkung ($Q = 0$) beobachtet man eine gleichmäßige Aufspaltung der Energieniveaus der Spins bei Anwesenheit eines Magnetfeldes (normaler Zeeman - Effekt). Bei Kernen mit Quadrupolmoment ($Q \neq 0$) erfolgt eine Verschiebung der Energieniveaus (siehe Abbildung 2.12). Die Übergangsfrequenzen zwischen den Energieniveaus sind nicht mehr identisch. Im Spektrum erhält man dadurch zwei Resonanzsignale mit einer Aufspaltung von $\Delta\omega$ (siehe Abbildung 2.12). Der Wert von ω_Q hängt stark von der elektronischen Umgebung des Quadrupolkerns, dem elektrischen Feldgradienten und dessen Orientierung bezüglich des externen Magnetfelds ab. Der elektrische Feldgradient (genauer \tilde{V}_{zz} d.h. die Hauptachse des elektrischen Feldgradiententensors) folgt dabei beispielsweise einer C-D oder O-D Bindung (siehe Abbildung 2.13). Da sich die Quadrupolaufspaltung mit der Richtung des Feldgradienten ändert, ist die Quadrupolaufspaltung $2\omega_Q = \Delta\omega$ abhängig von der Orientierung des elektrischen Feldgradienten im externen Magnetfeld. Durch Transformation der Koordinaten des elektrischen Feldgradiententensors ins Laborkoordinatensy-

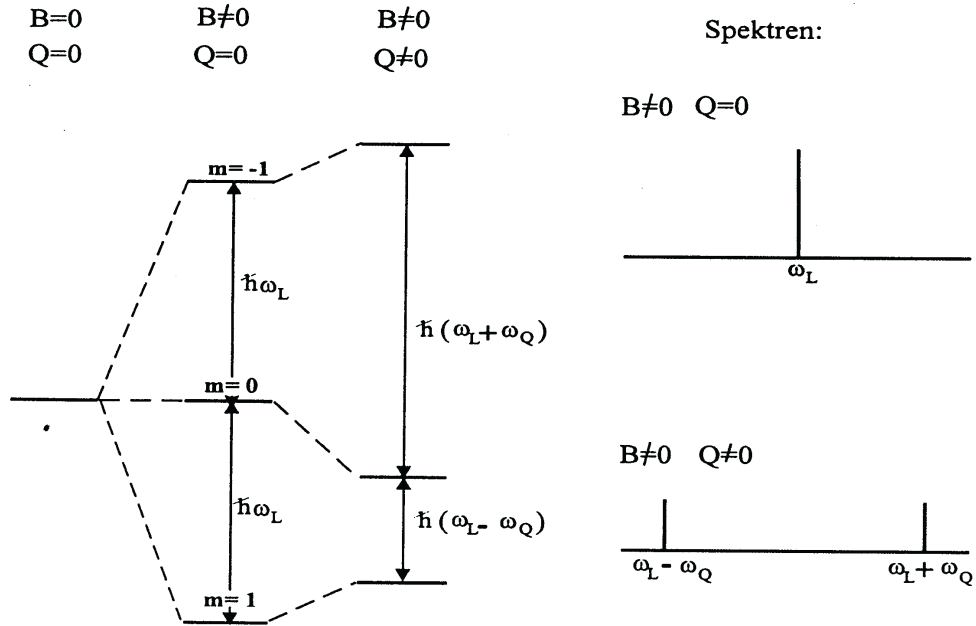


Abbildung 2.12: Energieniveaus bei verschiedenen Spinzuständen m mit und ohne Magnetfeld bei Kernen mit und ohne Quadrupolwechselwirkung (links). Durch Einstrahlen eines Hochfrequenzfeldes mit Larmorfrequenz ω_L wird bei $Q = 0$ ein Übergang zwischen den Energieniveaus erzeugt. Beim Übergang im Fall eines Quadrupolkerns ($Q \neq 0$) gibt es zwei Anregungsfrequenzen: $\omega_L - \omega_Q$ und $\omega_L + \omega_Q$. Dadurch wird eine Quadrupolaufspaltung beobachtet (rechts). Sie beträgt $2\omega_Q$.

stem lässt sich die Quadrupolaufspaltung $\Delta\omega$ ausdrücken als:

$$\Delta\omega = \delta_Q(3 \cos^2 \theta - 1 - \eta_Q \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (2.11)$$

Dabei ist η_Q der Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten. Der Anisotropieparameter q ist in $\delta_Q = \frac{3e^2qQ}{4h}$, der Kopplungskonstanten enthalten. Im Falle eines axialsymmetrischen Feldgradienten ist $\eta_Q = 0$. Somit vereinfacht sich der obige Term zu:

$$\Delta\omega = \delta_Q(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.12)$$

Im Fall schneller Molekülrotation betrachtet man einen zeitlich gemittelten Feldgradiententensor. Bei schneller Rotationsdiffusion der Moleküle beob-

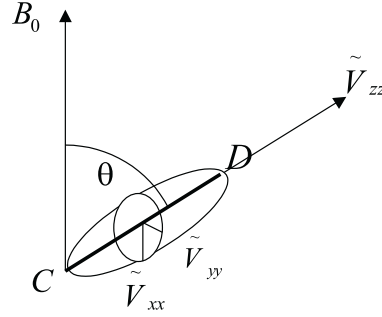


Abbildung 2.13: Die Hauptachse des elektrischen Feldgradiententensors \tilde{V}_{zz} folgt der C-D Bindung des deuterierten Alkohols. \tilde{V}_{xx} und \tilde{V}_{yy} sind näherungsweise gleich groß und verlaufen senkrecht zu \tilde{V}_{zz}

achtet man eine starke Bewegungsver schmäl erung. Durch Einführen eines Bindungsordnungsparameters S_{OD} (für O-D Bindungen) bzw S_{CD} (für C-D Bindungen) wird diesem Effekt Rechnung getragen:

$$\langle \Delta\omega \rangle = S_{OD} \langle \delta_Q \rangle (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (2.13)$$

Die bewegungsgemittelte Quadrupolaufspaltung $\langle \Delta\omega \rangle$ hängt nun vom Bindungsordnungsparameter S_{OD} und der gemittelten $\langle \delta_Q \rangle$ Kopplungskonstante sowie vom Orientierungswinkel ϑ ab. Der Orientierungswinkel skaliert hierbei mit dem zweiten Legendre Polynom. Die Mittelung $\langle \delta_Q \rangle$ wird aufgrund der Bewegungsmittelung eingeführt. S_{OD} hängt vom Ordnungsgrad der Orientierung ab. Bei konstantem S_{OD} lässt sich mit Hilfe der Quadrupolaufspaltung die Orientierung des gemittelten Feldgradienten bestimmen. Der bewegungsgemittelte Feldgradiententensor folgt in einer uniaxialen Phase, z.B. einer flüssigkristallinen Probe, somit dem Direktor. Bei einer isotropen Probe mittelt er sich zu Null. Die Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung vom Orientierungswinkel ist in Abbildung 2.14 wiedergegeben. Die Auftragung 2.14 zeigt den Verlauf der reduzierten Quadrupolaufspaltung als Funktion des Orientierungswinkels des Direktors eines Flüssigkristalls. Man erkennt, dass bei der Orientierung in Magnetfeldrichtung maximale Aufspaltung beobachtet wird. Sie verschwindet beim magischen Winkel von 54.7° und erreicht den halben Wert bei 90° . Liegt eine isotrope Verteilung des

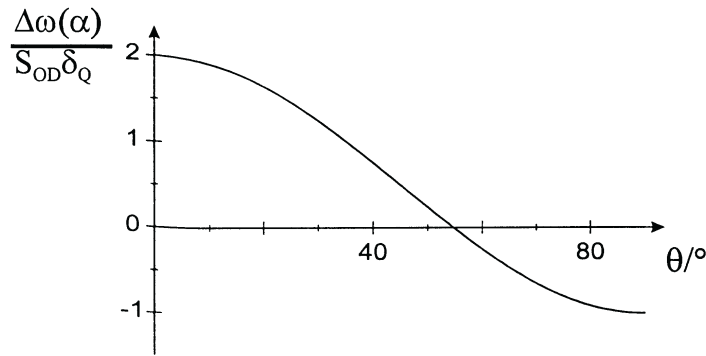


Abbildung 2.14: Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung im 2H - Experiment von der Orientierung des Direktors im Magnetfeld B nach Gleichung 2.13 für Flüssigkristalle.

Direktors in allen Raumrichtungen vor, so entsteht als Spektrum eine räumlich gewichtete Superposition aller Einzelspektren, die gemäß Gleichung 2.13 möglich sind. Ein solches Spektrum nennt man Pake - Spektrum, es ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Es tritt immer dann auf, wenn eine unorientierte Polydomäne eines Flüssigkristalls vorliegt. Wenn man eine flüssigkristalline Probe im NMR vermisst, so ist aufgrund der Nichteindeutigkeit der Zuordnung Quadrupolaufspaltung-Orientierungswinkel, wie es aus Gleichung 2.13 hervorgeht, die absolute Orientierung unbestimmbar. Dieses Problem umgeht man wenn man die Probe in einem Probenkopf mit der Drehachse senkrecht zum Magnetfeld dreht und bei unterschiedlichen Winkeln Spektren aufnimmt.

Als Pulsfolge für das Deuterium - NMR Experiment wurde eine als Quadrupolecho bekannte Sequenz verwendet. Sie besteht aus einem 90° -x-Puls, einer Delay - Zeit und einem zweiten 90° -y-Puls am Ende der Delayzeit. Nach dem zweiten Puls refokussiert das Signal. Ab dem Maximum des refokussierten Signals wird der FID (free induction decay) aufgenommen.

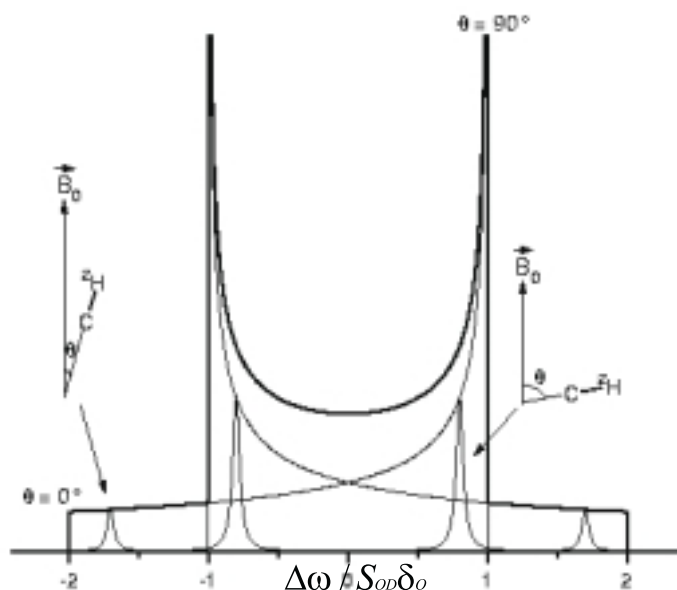


Abbildung 2.15: Pake - Spektrum. Die inneren Singularitäten entsprechen der Quadrupolaufspaltung einer senkrechten, die äußeren Schultern einer parallelen Orientierung des Direktors im externen Magnetfeld.

Deuterium - NMR an lyotropen Flüssigkristallen

Um lyotrope Flüssigkristalle mit der Deuterium - NMR - Spektroskopie zu charakterisieren, gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Vorgehensweisen. Entweder man deuteriert das Amphiphilmolekül spezifisch oder man verwendet schweres Wasser (D_2O) als Lösungsmittel. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Kotensid Hexanol am α - C - Atom deuteriert aber auch schweres Wasser als Sonde verwendet. Wegen der Rotations - Diffusionsbewegung des Wassers sind die Spektren stark bewegungsverschmälert. Dennoch ist die anisotrope Information der gerichteten Diffusion des schweren Wassers entlang der Mizelloberflächen im Spektrum enthalten, man beobachtet eine Quadrupolaufspaltung. Lyotrope Flüssigkristalle lassen sich unter dem Einfluss eines magnetischen Feldes orientieren. Triebkraft dieser Orientierung ist die ma-

gnetische Suszeptibilitätsanisotropie der Tensidmoleküle.

Hexagonale Phasen besitzen wegen der zweidimensionalen Positionsfernordnung der Mizellen eine hohe Viskosität η von 10^2 bis 10^4 Pas. Diese, wie auch die lamellaren Phasen ($\eta = 1 - 50$ Pas) orientieren innerhalb der Mesophase in der Regel nicht unter dem Einfluss eines Magnetfeldes. Nematische Phasen ($\eta < 1$ Pas) hingegen haben keine Positionsfernordnung, sie orientieren im Magnetfeld spontan. Um hexagonale und lamellare Phasen zu orientieren, muss man im Bereich der isotrop nach flüssigkristallinen Phasenumwandlung tempern. Im Zweiphasenbereich ordnen sich dann die Tensidmoleküle aus der isotropen Phase allmählich an den entstehenden Flüssigkristalldomänen an. Oder man nützt eine Phasenumwandlung, die durch eine kinetische Reaktion hervorgerufen wird, um die entstehenden Flüssigkristalldomänen im Augenblick ihrer Entstehung auszurichten. Dieser neuartige Weg, lamellare und hexagonale Phasen zu orientieren, wird in dieser Arbeit zum erstenmal aufgezeigt. Die Richtung der Orientierung hängt vom Vorzeichen der magnetischen Suszeptibilitätsanisotropie und somit von der chemischen Zusammensetzung des Tensidmoleküls ab. Bei aliphatischen nichtionischen Tensiden ist die magnetische Suszeptibilitätsanisotropie schwach negativ. Die Tensidmoleküle orientieren sich daher bevorzugt senkrecht zum externen Magnetfeld. Besitzt das Tensidmolekül einen aromatischen lipophilen Rest, orientiert es bevorzugt in Richtung des Magnetfeldes. Die magnetische Suszeptibilitätsanisotropie ist hier positiv und betragsmäßig deutlich höher. Daher lässt sich ein aromatisches Tensid schneller orientieren.

Auf die Orientierung des Flüssigkristalls hat das Magnetfeld im Fall des aliphatischen Tensids folgende Auswirkungen: Da sich bei negativer magnetischer Suszeptibilitätsanisotropie die Amphiphilmoleküle senkrecht zu B_0 orientieren, werden die Zylindermizellen in Richtung des Magnetfeldes und Plattenmizellen mit der Schichtnormalen senkrecht zum Magnetfeld orientiert. Das heißt:

- Es entsteht im Fall der hexagonalen Phase eine Orientierung des Direktors parallel zum Magnetfeld.

- Im Fall der lamellaren Phase steht der Direktor senkrecht zum Magnetfeld. Dabei entsteht eine planare Orientierungsverteilung des Direktors. Das Magnetfeld verläuft parallel zur Normalen dieser Direktorverteilung.

Die Orientierung in nematisch lyotropen Flüssigkristallen ist analog. Sie entspricht der Orientierung einzelner Mizellen der hexagonalen und lamellaren Phase wie oben besprochen. Bei Tensidmolekülen mit aromatisch-lipophilen Molekülteil wird genau die umgekehrte Orientierungsbildung beobachtet. Die Zylindermizellen orientieren sich hier senkrecht zum Magnetfeld, die Plattenmizellen mit der Mizellennormalen in Richtung des Magnetfeldes. Aufgrund des unterschiedlichen Orientierungsverhaltens lassen sich hexagonale und lamellare Phasen in der Deuterium - NMR - Spektroskopie unterscheiden. Nach Drehen der jeweiligen orientierten Probe im Magnetfeld um 90° um die Längsachse des NMR - Röhrchens (wenn sich die Längsachse des NMR - Röhrchens senkrecht zum Magnetfeld befindet) beobachtet man entweder die halbe Quadrupolaufspaltung (aliphatische Tenside: hexagonal, aromatische Tenside: lamellar) oder eine planare Orientierungsverteilung mit parallelen und senkrechten Singularitäten (aliphatische Tenside: lamellar, aromatische Tenside: hexagonal). Nematische Phasen (diskotisch oder kalamitisch) lassen sich aufgrund ihrer schnellen Reorientierung im Magnetfeld innerhalb der Mesophase auf diese Weise nicht unterscheiden. Grundsätzlich spielt für die Quadrupolaufspaltung die Domänengröße sowie die Fluktuationen des Direktorfeldes eine entscheidende Rolle. Wenn als Sonde für die Deuterium - NMR - Messungen schweres Wasser verwendet wird, so diffundiert es während der Messzeit über einige μm^2 der Mizellenoberfläche. Defekte oder Orientierungsänderungen in diesem Bereich haben einen entscheidenden Einfluss auf die Quadrupolaufspaltung. Die Quadrupolaufspaltung einer Probe kann bei Vorliegen einer Monodomäne um bis zu einem Faktor größer sein als bei einer Polydomäne mit kleinen Einzeldomänen innerhalb der Probe [48],[49],[50],[51].

Kapitel 3

Messapparaturen

- Die ^1H und ^{13}C - NMR Spektren zur Charakterisierung des am α - C - deuterierten Hexanols wurden am Lehrstuhl Bioorganische Chemie mit einem JEOL JNM - EX - 270 - FT - Spektrometer und einem Bruker Avance - 360 - FT - Spektrometer aufgenommen.
- Für die ^2H - NMR - Messungen wurde ein AVANCE DSX 400 - Spektrometer der Firma Bruker verwendet. Die Feldstärke des Kryomagneten betrug 9.4 Tesla, was einer Protonenresonanzfrequenz von 400 MHz entspricht. Die entsprechende Deuteronenresonanzfrequenz liegt etwa bei 61.43 MHz. Durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff und Helium wird die Spule, die das statische Magnetfeld erzeugt, supraleitend. Die Proben befanden sich jeweils während der Messungen mit der NMR - Röhrchenlängsachse senkrecht zum Magnetfeld in einem kommerziellen High-Power-Breitbandprobenkopf der Firma Bruker und waren von einer weiteren Spule umgeben, die zur Detektion der Pulse dient. Der Probenkopf ist von temperiertem Stickstoffgas umgeben, welches durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff entsteht und anschließend mit einer Heizung auf die gewünschte Temperatur gebracht wird. Alle ^2H - NMR - Spektren wurden mit einer Solid Echo Pulsfolge aufgenommen.

- Die Polarisationsmikroskopie wurde mit einem Mikroskop Leica DMRX der Firma Leica bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Aufnahmen der Texturen erfolgte mit einer Digitalkamera der Firma Nikon.
- Rheologiemessungen wurden am Messgerät CS10 der Firma Bohlin durchgeführt.
- Messungen am Rasterelektronenmikroskop wurden an dem FEG - REM Gemini 1530 der Firma Leo durchgeführt.
- TEM Aufnahmen wurden mit dem Elektronenmikroskop CEM 902 von Zeiss durchgeführt. Zur Probenpräparation wurde eine Gefrierbruchanlage BAF 400 von Balzers (Lichtenstein) verwendet.
- BET Messungen wurden am Sorpty 1750 von Carlo Erba Instruments durchgeführt.
- Die überkritische Trocknung der Proben wurde in einem Autoklaven der Firma Parr GmbH durchgeführt.
- Die thermogravimetrischen Messungen und Porenradienmessungen wurden am Lehrstuhl für Keramik (IMA) der Universität Bayreuth durchgeführt.

Kapitel 4

Chemikalien

4.1 Glykolester der Orthokieselsäure

Bei der Synthese (meso)poröser Silikate werden meist Alkoxysilane als Vorstufen eingesetzt. Auch wässrige Natriumsilikatlösungen kommen dabei zum Einsatz. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick der am häufigsten verwendeten Silikatprecursoren.

Ziel dieser Untersuchungen ist es, eine neue Syntheseroute für mesopore Silikate zu entwickeln, durch die eine voraggregierte Tensidphase direkt ohne Phasenumwandlung in das anorganische Gel transferiert werden kann. Gleichzeitig soll eine Phasenseparation und damit die Bildung eines Präzipitats ausgeschlossen werden. Die in Tabelle 4.1 aufgeführten Precursoren können diese Anforderungen nicht erfüllen. Die Alkoxysilane sind in Wasser nicht löslich und können demnach nicht unmittelbar in die Tensidphase eingebaut werden. Auch bei der Verwendung von Natriumsilikat als anorganische Vorstufe tritt sehr oft Phasenseparation auf [32]. Tauscht man den Alkohol in den Alkoxysilanen durch einen zwei- oder dreiwertigen Alkohol aus, verfügt der neue Ester über freie OH - Gruppen, durch die er in Wasser löslich wird. Da Wasser/Glycerin bzw. Wasser/Glykol - Mischungen das Aggregationsverhalten der Tenside nicht wesentlich beeinflussen, bieten sich Verbindungen der Orthokieselsäure, die mit Glycerin oder Glykol verestert

Verbindung	Molgewicht [g/mol]	ρ [g/cm ³]	n_D	η [mPas]
Natriumsilikat $Na_2Si_3O_7aq$ wässrige Lösung $\sim 27\% SiO_2$ $14\% NaOH$	242.23+aq	1.390		
Tetramethoxysilan TMOS	152.22	1.032	1.3668	0.5
Tetraethoxysilan TEOS	208.33	0.934	1.3838	0.7

Tabelle 4.1: Physikalische Eigenschaften von Silikatverbindungen, die bei der Synthese mesoporöser Silikate als Vorstufen eingesetzt werden [52].

sind als neue Prekursoren an. Einige bekannte Verbindungen dieser Art sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Die bei der Umesterung ablaufenden Reaktionen lassen sich folgendermaßen darstellen (siehe Abbildung 4.2).

Bei den in Abbildung 4.2 dargestellten Gleichungen muss jedoch berücksichtigt werden, dass es sich um die ideal ablaufenden Reaktionen handelt. Die reinen Produkte können im Experiment nur sehr schwer erhalten werden. In der Realität besteht das Syntheseresultat aus einer Vielzahl von Verbindungen, die z.T. noch Ethoxy - bzw. Methoxygruppen enthalten. Zusätzlich ist anzunehmen, dass im tatsächlichen Reaktionsgemisch neben den Monomeren auch Oligomere und ringförmige Verbindungen vorliegen.

Bei der Durchführung der Reaktion wird TEOS und Glycerin im Molverhältnis 1 : 2 gemischt und ohne weiteres Lösungsmittel mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Entstehendes Ethanol muss während der Reaktion abdestilliert werden. Als Reaktionsprodukte erhält man nach dem Trocknen unter Hochvakuum eine klare, zähe Flüssigkeit. Der viskose Prekursor ist in Wasser löslich und geliert bei Konzentrationen von $c_{\text{Prekursor}} > 8 \text{ Gew.}\%$

Verbindung	Eigenschaften	Synthese
1	klare Gelantine bei 60 – 70°C zähfließend langsame Hydrolyse löslich in H_2O , $EtOH$, Glycerin unlöslich in Et_2O , Petrolether, $CHCl_3$, Essigester	$Si(OEt)_4 + \text{Glycerin}$ Molverhältnis 1:4 $SiS_2 + \text{Glycerin}$
2	spröde leicht pulverisierbar löslich in H_2O , $EtOH$, Glycerin unlöslich in Et_2O , Petrolether, $CHCl_3$, Essigester	$Si(OEt)_4 + \text{Glycerin}$ Molverhältnis 1:2
3	spröde leicht pulverisierbar farblos hydrolysiert in Säuren und Alkali unlöslich in H_2O	$Si(OEt)_4 + \text{Glycerin}$ Molverhältnis 3:4
4	fast farblose, sirupöse Flüssigkeit ($\rho = 1.2g/mol$) mit H_2O in jedem Verhältnis mischbar	$Si(OEt)_4 + \text{Glykol}$ Molverhältnis 1:4
5	amorphe Masse löslich in Alkohol und TEOS	$Si(OEt)_4 + \text{Glykol}$ Molverhältnis 1:2 $SiS_2 + \text{Glykol}$

Tabelle 4.2: Ester der Orthokieselsäure mit Glycerin und Glykol [53]. Die Formeln der Verbindungen eins bis fünf sind in der Abbildung 4.1 dargestellt.

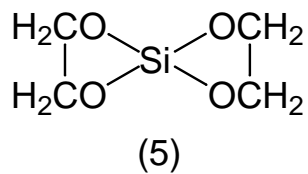
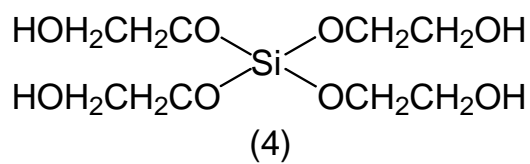
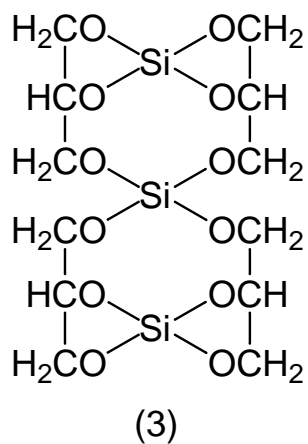
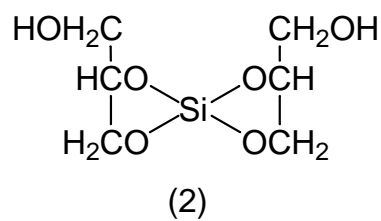
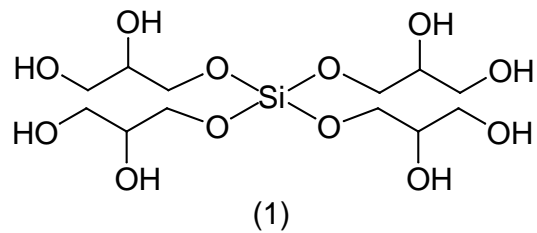


Abbildung 4.1: Die Abbildung zeigt die Formel der Verbindungen der Tabelle 4.2 nach [53].

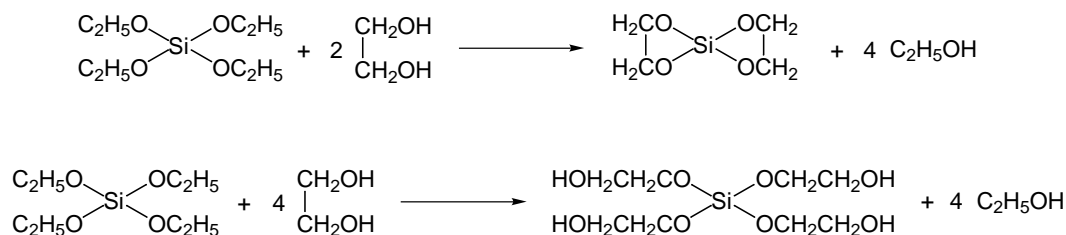


Abbildung 4.2: Ablauffende Reaktionen bei der Umesterung.

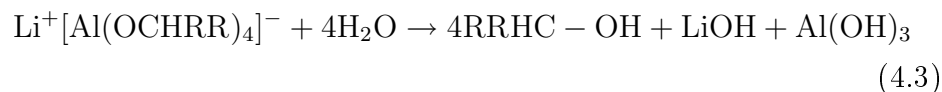
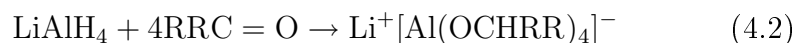
innerhalb einiger Tage. Mischt man TEOS und Glycerin in einem molaren Verhältnis von 1 : 4 erhält man ein ähnliches Produkt. Beide Silikatverbindungen weisen die Eigenschaften des in Tabelle 4.2 aufgeführten Tetraglycerolorthosilikat auf. Es handelt sich um eine klare Flüssigkeit, die bei 60 - 70 °C zäh wird und hydrolysiert und die in Wasser, Ethanol und Glycerin löslich ist. Die oben aufgeführte Reaktion kann in Anlehnung an Mehrotra [54] auch in dem Lösungsmittel Toluol durchgeführt werden. Das Reaktionsgemisch aus TEOS, Glycerin (Molverhältnis 1 : 2) und Toluol ist zunächst zweiphasig und muss mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht werden. Das entstehende Ethanol wird während der Reaktion abgezogen. Nach einem Tag ist das Reaktionsgemisch einphasig und keine Ethanolbildung mehr festzustellen. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen unter Hochvakuum erhält man ein weißes Pulver als Produkt zurück. Anstelle von TEOS kann auch TMOS als Silikatvorstufe verwendet werden. Die Reaktion kann außerdem auch mit Glykol statt mit Glycerin durchgeführt werden. Die Reaktionsprodukte sind wasserlöslich und gelieren innerhalb von einigen Stunden bis Tagen.

4.2 Weitere Chemikalien

- Herstellung des α - C deuterierten Hexanols:

Die Synthese des α - ständig deuterierten Hexanols erfolgte durch Reduktion des entsprechenden Esters (Hexansäuremethylester) mit Lithiumaluminiumdeuterid. Metallhydride können besonders leicht die Hydridionen auf Carbonylgruppen übertragen (siehe Gleichung 4.1).

Schon unter sehr milden Bedingungen führt das zu hohen Ausbeuten. Alle Hydridwasserstoffatome treten nacheinander in gleicher Weise in Reaktion (siehe Gleichung 4.2). Das entstandene Lithiumalkoholat wird anschließend hydrolytisch gespalten (siehe Gleichung 4.3).



R=Alkyl bzw. Alkoxyrest

Für die Synthese des α - C - deuterierten Hexanols kann der gleiche Reaktionsmechanismus mit Lithiumaluminiumdeuterid angenommen werden. Man geht bei der Herstellung von Capronsäuremethylester (Hexansäuremethylester) aus. Die Arbeiten wurden alle unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt, um den Zutritt von Luftfeuchtigkeit auszuschließen. Für die Umsetzung wurde ein 1000 ml Dreihals-Schlenkkolben mit Magnetührer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehen. Durch ein Überdruckventil kann entstehendes Gas entweichen, ohne dass Feuchtigkeit in das Reaktionsgefäß eindringen kann. Als Lösungsmittel wurden 200 ml absoluter Ether vorgelegt. Anschließend wurden 5.0 g (119.3 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid (LiAlD_4) zugegeben. Durch einen Tropftrichter wurde danach die doppelte Stoffmenge Ester (238.6 mmol \equiv 31.02 g), gelöst in 60 ml absolutem Ether, zutropft. Das Zutropfen muss langsam erfolgen, um die Reaktion unter Kontrolle zu halten. Der Ether wird eine Stunde zum Sieden

erhitzt. Das Lithiumaluminiumalkoholat fällt dabei als grauer Feststoff aus. Anschließend wurde eine weitere Stunde gerührt. Zur hydrolytischen Spaltung des entstandenen Produktes wurden schrittweise 35 ml gesättigte Kaliumcarbonatlösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde vollständig von der festen Phase im Reaktionsgefäß aufgenommen, so dass die Etherphase durch Dekantieren entfernt werden konnte. Die feste Phase wurde dreimal mit Ether gewaschen. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie. Anschließend wurde der Alkohol unter Hochvakuum destilliert (Siedepunkt Hexanol (Hochvakuum): 43°C). Die Charakterisierung des erhaltenen Hexanols erfolgte durch ^1H - und ^{13}C - NMR - Spektroskopie (mit CDCl_3 als Lösungsmittel, bei 25°C, Referenzverbindung: TMS extern: ^1H : CDCl_3 (7.24 ppm), ^{13}C : CDCl_3 (77.0 ppm)). Chemische Verschiebung der C - Atome: 61.6, 32.2, 31.5, 52.2, 22.2, 13.7 (Me - Gruppe). Chemische Verschiebung der Protonen: 3.38 Singulett (1H; OH - Gruppe), 1.42 Triplett (2H) und 1.19 Multiplett (6H) (Methylengruppen), 0.79 Triplett (3H; Methylgruppe).

- Tetradecyldimethylamoniumoxid C_{14}DMAO :

Das verwendete Aminoxid, das von Hoechst/Gendorf stammt, wurde anhand seines Schmelzpunktes und cmc - Wertes charakterisiert. (C_{14}DMAO mp = 130 - 131°C, cmc = 0.14 mmol/l in der Monomerlösung)

C_{14}DMAO bildet oberhalb der kritischen Mizellbildungskonstante (cmc) kugelförmige Mizellen. Bei höheren Tensidkonzentrationen gehen die Kugelmizellen in stäbchenförmige Mizellen über [55, 56, 57]. Im Gegensatz zu normalen nichtionischen Tensiden mit EO - Gruppen hat das Aminoxid keinen Trübungspunkt, auch nicht bei Elektrolytüberschuss. Allerdings beeinflusst das Säure - Base Gleichgewicht das Phasenverhalten enorm. Die Basizität der Oxidgruppe ist sehr schwach, d.h. nur sehr wenige Oxidgruppen liegen in Wasser in der protonierten Form vor. Sowohl $\text{C}_{14}\text{DMAOH}^+$ als auch C_{14}DMAO zeigen in mizel-

laren Aggregaten attraktive Wechselwirkungen. Ursache dieser anziehenden Wechselwirkungen sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH - Gruppen von $C_{14}DMAOH^+$ und dem negativ geladenem Sauerstoff des $C_{14}DMAO$ [58]. Das Ausmaß der Protonierung des Aminoxids hat einen starken Einfluss auf die Phasenbildung. Deswegen besteht z.B. auch die Möglichkeit, Phasenübergänge nur durch Aufladung der Aggregate zu realisieren.

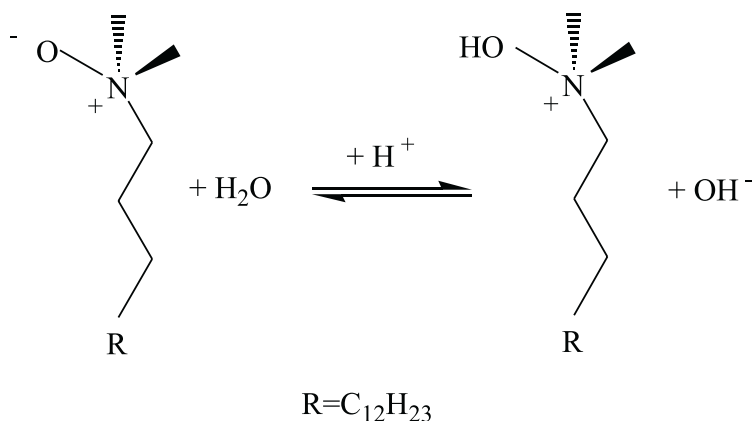


Abbildung 4.3: Protonierung des Aminoxids: Die Basizität des aliphatischen Aminoxids ist vergleichbar mit der des Acetatanions [59]. Bei jedem pH - Wert befindet sich das Aminoxid im Gleichgewicht mit seiner kationischen Form. Das Aminoxidkation wird durch Protonierung des Aminoxidmoleküls am Sauerstoff gebildet.

- $C_{12}E_5$ wurde von der Firma Nikko Chemicals Co. LTD. (Tokyo Japan) bezogen. $C_{12}E_5$ besteht aus einer Abfolge von 12 Kohlenstoffatomen mit Wasserstoffatomen und 5 Ethoxygruppen.
- $C_{12}E_7$ wurde von der Firma BASF bezogen. $C_{12}E_7$ besteht aus einer Abfolge von 12 Kohlenstoffatomen mit Wasserstoffatomen und 7 Ethoxygruppen.
- Die verwendeten PTFE - Fibrillen wurden von der Firma Clariant bezogen. Sie wurden mittels Emulsionspolymerisation hergestellt. Die ge-

streckten PTFE - Ketten sind in der Fibrille parallel mit einem definierten Abstand von 4.9 \AA angeordnet. Die einzelnen Ketten weisen dabei Molekulargewichte zwischen 25000 und 60000 $\frac{g}{mol}$ auf. Die Länge der PTFE - Fibrillen beträgt bis zu $20 \mu\text{m}$.

- N - Trimethoxysilyl - N,N,N - trimethylammoniumchlorid = A_1 stammt von Gelest ABCR.
- Pluronic F127 wurde von der Firma BASF bezogen. Pluronic nichtionische Tenside sind Blockcopolymere aus Propylenoxid und Ethylenoxid-einheiten. Die Propylenoxidblöcke sind dabei von zwei Ethylenoxidblöcken eingeschlossen.



- Das für die NMR-Experimente verwendete Deuteriumoxid (D_2O) besitzt eine Reinheit von 99.9 atom% und stammt von der Firma Sigma Chemical Co. aus St. Louis (USA).
- Das C_{14} Betain wurde am Lehrstuhl Physikalische Chemie I aus N,N - Dimethyltetradecylamin und Natriumchloracetat der Firma Fluka und einer Mischung aus Acetonitril und Ethanol der Firma Merck nach folgender Vorschrift [60] synthetisiert.
- Laurinsäure und Laurinsäuremethylester wurden von der Firma Merck bezogen.
- Ameisensäure und Ameisensäuremethylester wurden von der Firma Merck bezogen.
- Vollständig deuteriertes Pentanol, Hexanol und Oktanol: Die vollständig deuterierten Alkohole wurden von der Firma Cambridge Isotope Laboratories, Inc. bezogen.

Kapitel 5

Sol - Gel - Übergang des Glykolesters

Da der Ester als anorganische Vorstufe bei der Herstellung (meso)poröser Materialien eingesetzt werden soll, interessiert besonders, wie sich der Prekursor bei der Gelierung verhält. Obwohl durch Alterungs - und Trocknungsprozess noch Umlagerungen im Gel stattfinden, werden die Eigenschaften des Endproduktes doch in erster Linie von den chemischen und physikalischen Bedingungen während des Sol - Gel - Prozesses geprägt. Dieser ist für die Entwicklung der Gelstruktur, die von statistisch verzweigten Polymeren bis hin zu kolloidalen Partikeln reicht, entscheidend. Deshalb ist es wichtig, das Wachstum des Polymernetzwerkes zu verstehen, um es in der Zukunft beeinflussen oder kontrollieren zu können.

5.1 NMR - Untersuchungen des Sol-Gel-Prozesses

^{29}Si - NMR hat sich bei der Untersuchung des Mechanismus der Hydrolyse und Kondensationreaktionen von Si - Alkoxiden und des Wachstums und der Topologie des Netzwerkes, das sich während des Sol - Gel - Prozesses ausbildet, als hilfreich erwiesen.

Engelhard [61] hat z.B. die Kondensationsreaktionen der Orthokieselsäure, die er durch Hydrolyse von TEOS in verdünnter Salzsäure hergestellt hat mittels ^{29}Si - NMR verfolgt. Harris et al. [62] haben detailliert wässrige Lösungen von Silikaten untersucht und Artaki et al. [63],[64],[65] haben ^{29}Si - NMR Messungen durchgeführt, um den Einfluss von Druck und Lösungsmittel auf den Sol - Gel Prozess zu beobachten.

Für ein besseres Verständnis des Sol - Gel Prozesses wurde im Rahmen dieser Arbeit auch der Sol - Gel Übergang des Glykolesters der Orthokieselsäure mit ^{29}Si - NMR verfolgt. Der Glykolester wurde dazu ohne weitere Zusätze mit Wasser versetzt und die Reaktionsmischung anschließend in ein 4 mm breites und 2 cm langes NMR - Teflon Röhrchen gefüllt. Die Messungen fanden bei einer konstanten Temperatur von 25 °C statt.

Die Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen und ihre Verknüpfung führt zu einem Si - O - Netzwerk, welches durch sogenannte Q - Gruppen gebildet wird. Diese werden in ihrer Nomenklatur entsprechend der Anzahl an Si - O - Si - Verknüpfungen unterteilt in Q_1 , Q_2 , Q_3 und Q_4 (siehe Abbildung 5.1).

Die Nomenklatur ist auf Pouxviel et al. [66] zurückzuführen. Allerdings verwenden auch andere Autoren Bezeichnungen, die mit dieser Nomenklatur sehr gut übereinstimmen [67], [68].

Durch den Zusatz von bifunktionellen oder trifunktionellen Alkoxysilanen werden im Netzwerk sogenannte D - und T - Gruppen eingebaut. Die Nomenklatur ergibt sich analog zu den Q - Gruppen (siehe Abbildung 5.2). Solche D - und T - Gruppen sollen das entstehende Netzwerk und damit die Eigenschaften des erhaltenen Materials modifizieren. Reaktionen mit Organoalkoxysilanen werden des weiteren zur Funktionalisierung von SiO_2 - Oberflächen eingesetzt.

D -, T -, und Q - Gruppen können sowohl untereinander als auch miteinander verknüpft sein. Durch D - D - Verknüpfungen kann es zur Ausbildung von linearen Strukturen kommen.

Die chemische Verschiebung der einzelnen Q -, T -, D - Gruppen im ^{29}Si - NMR - Spektrum sind deutlich voneinander getrennt. Aufgrund der Linien-

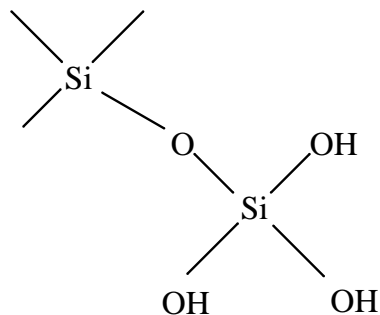
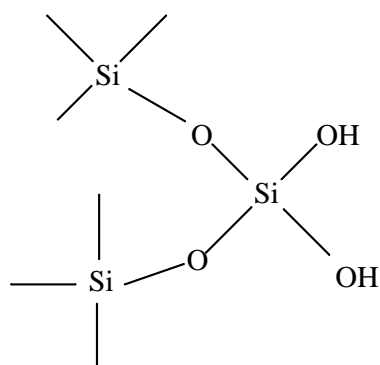
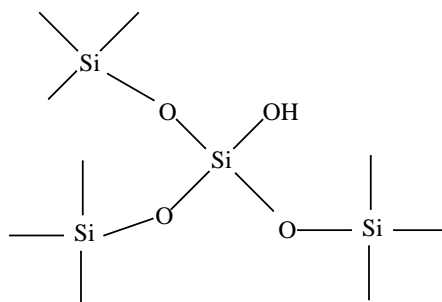
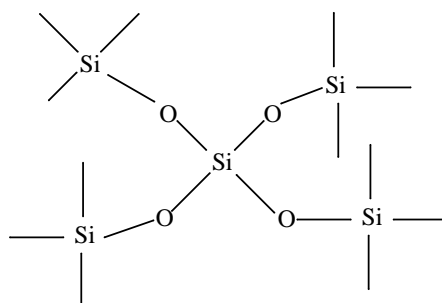
Q₁ - GruppeQ₂ - GruppeQ₃- GruppeQ₄- Gruppe

Abbildung 5.1: Durch Hydrolyse und Kondensation von Tetraalkoxysilanen gebildete Q -Gruppen eines Si - O -Netzwerkes.

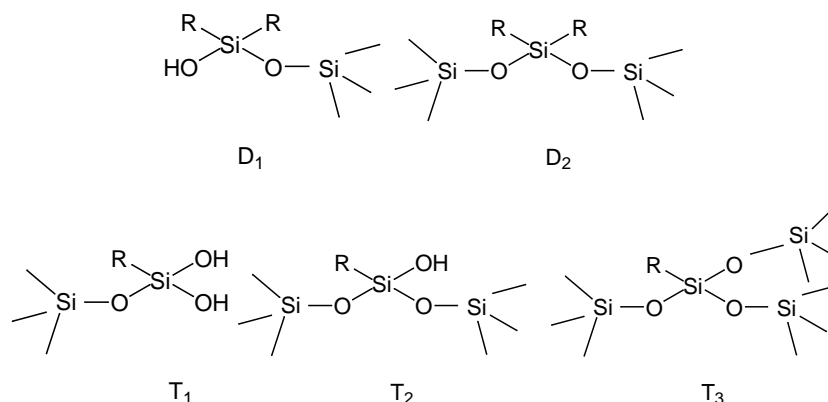


Abbildung 5.2: Durch Hydrolyse und Kondensation von Tetraalkoxysilanen gebildete D und T -Gruppen eines Si - O -Netzwerkes.

breite kommt es aber zur Überlagerung der Signale innerhalb der einzelnen Strukturelemente.

- Q - Gruppe -80 ... -110 ppm
- T - Gruppe -40 ... -70 ppm
- D - Gruppe -10 ... -25 ppm

Hydrolyse und Kondensation

Die folgende Abbildung 5.3 zeigt eine Auswahl an ^{29}Si - NMR - Spektren, die die Hydrolyse und Kondensation des Glykolesters der Orthokieselsäure (30 Gewichtsprozent in Wasser) wiedergeben. Die Reaktionsabläufe wurden verfolgt, indem Spektren sofort nach der Herstellung der Probe und danach in regelmäßigen Abständen aufgenommen wurden.

In den Spektren ist kein Signal ersichtlich, das man der Orthokieselsäure zuordnen könnte. Das Signal der Orthokieselsäure müßte eine chemische Verschiebung bei 72 ppm aufweisen. Der niedrigste Peak tritt aber erst bei

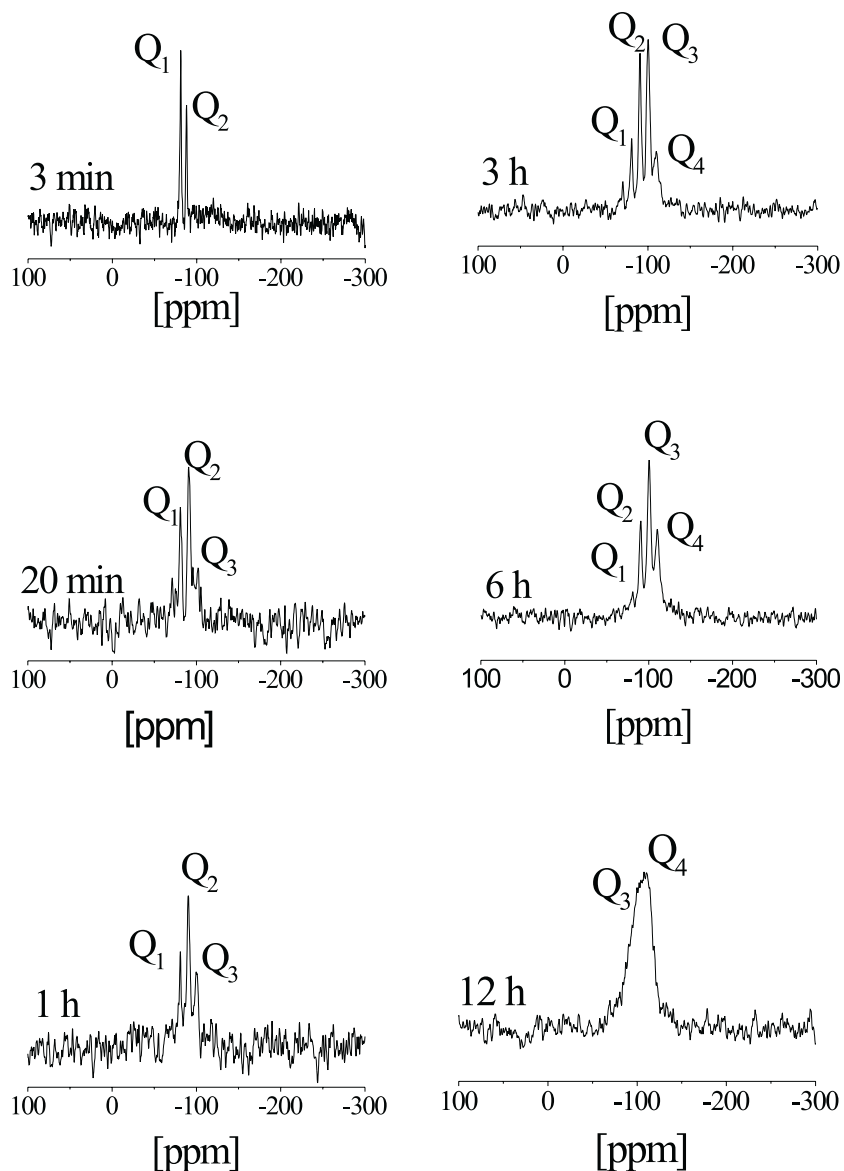


Abbildung 5.3: Die ^{29}Si - NMR - Spektren zeigen den Verlauf der Hydrolyse und Kondensation des Glykolesters der Orthokieselsäure (30 Gewichtsprozent in Wasser). Die Spektren wurden im zeitlichen Abstand von 3 min, 20 min, 1 h, 3 h, 6 h und 12 h nach der Herstellung der Probe aufgenommen.

n x y	cyclisch	linear
0 0 4		-82,0
0 4 0		-72,4
1 0 3		-89,0
1 3 0		-81,8
2 0 2	-96,4	-95,2
2 2 0	-91,3	-90,6
3 0 1		-103
3 1 0		-101
4 0 0		-109,3

Tabelle 5.1: ^{29}Si Verschiebungen in ppm für das zentrale Si - Atom in $(\dots\text{Si} - \text{O})_n\text{Si}(\text{OH})_x(\text{OR})_y$, $(x + y = 4 - n)$, $R = \text{Alkylrest}$, nach der Abbildung 5.1 hat Q_1 die Indices $n=1$, $x=3$, $y=0$; Q_2 die Indices $n=2$, $x=2$, $y=0$; Q_3 die Indices $n=3$, $x=1$, $y=0$ und Q_4 die Indices $n=4$, $x=0$, $y=0$ [66, 69]

81 ppm auf. Dieser könnte $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ bei $t = 0$ zugeordnet werden. Im ersten Spektrum der Abbildung 5.3 (von oben), das 3 min nach der Herstellung der Probe aufgenommen wurde, handelt es sich aber um Q_1 (Nomenklatur siehe Abbildung 5.3 und Tabelle 5.1) mit $x=3$, $y=0$ und $n=1$, also den monosubstituierten, hydrolysierten Prekursor, der kurz nach der Herstellung der Probe im Sol vorliegt. Q_1 tritt laut Literatur immer bei ca. 81,8 ppm auf (siehe Tabelle 5.1). Die Indices n , x und y geben die Anzahl der $\dots\text{Si}-\text{O}$, $-\text{OH}$, und $-\text{OR}$ Gruppen der Verbindung $(\dots\text{Si} - \text{O})_n\text{Si}(\text{OH})_x(\text{OR})_y$ wieder. Dabei gilt $(x + y = 4 - n)$ und $R = \text{Alkylrest}$.

Zur gleichen Zeit ist auch ein Peak bei 92 ppm ersichtlich. Dieser Peak entspricht Q_2 . D.h. der Glykolester liegt nach wenigen Minuten nicht nur schon vollständig hydrolysiert vor, sondern er ist zu dieser Zeit auch schon mit einem weiteren Si - Atom Q_1 bzw. zwei weiteren Si - Atomen Q_2 verknüpft. Man sieht in den Spektren keine Peaks für $y=1$, 2, 3 und 4, d.h. es findet keine partielle Hydrolyse statt. Die Hydrolyse ist so schnell, dass alle Signale der NMR - Spektren zu $y = 0$ zuzuordnen sind. Die $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Gruppen werden also sehr rasch hydrolysiert. Mit fortschreitender Zeit kondensieren noch weitere $-OH$ Gruppen, so dass Verknüpfungen auch mit drei und vier Si - Atomen auftreten. Eine dreifache Verknüpfung erkennt man durch einen Peak bei 102 ppm (Q_3). Vier Verknüpfungspunkte ergeben ein Signal bei 112 ppm (Q_4). Die Messungen zeigen, dass mit der Zeit die Intensitäten der Q_n - Signale mit größerem n auf Kosten der mit kleinerem n wachsen. Die Verknüpfungsdichte wird also größer. Allerdings bestehen auch nach der Gelierung noch Q_2 - und Q_3 - Verknüpfungen, die nur etwas schwächer ausfallen. Die Probe gelierte innerhalb von 10 - 12 Stunden. Während dieser Zeit fällt auf, dass die Signale mit fortschreitender Reaktion immer breiter werden. Der Grund dafür ist die abnehmende Mobilität des Polymers durch die ansteigende Verknüpfungsdichte.

Alterung

Abbildung 5.4 zeigt die Spektren, die die Veränderung einer Probe während der Alterung über einen Zeitraum von zwei Wochen unmittelbar nach der Gelierung wiedergeben. Syneresis macht sich nach zwei Tagen bemerkbar. Das Signal ist relativ breit. Zusammenfassend kann man allerdings sagen, dass die ^{29}Si - NMR Daten zeigen, dass die Zunahme der Verknüpfungsdichte während der Alterung überraschend gering ausfällt. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass die Härte des Gels, die während der Alterung stark ansteigt, sehr stark von einer geringen Anzahl von Verknüpfungen verursacht wird, die zwischen bestimmten Ästen des Gelnetzwerkes geschlossen werden.

Trocknung

Abbildung 5.5 zeigt die Spektren eines festen nassen Gels (oben) und eines überkritisch getrockneten Gels (unten) im Vergleich. Wie zu erkennen ist, ändert sich nichts an der geringen Verknüpfungsdichte des Netzwerkes. Das Verhältnis der Intensitäten der Q_3 - und Q_4 - Peaks zueinander bleibt auch nach der Wasserentfernung gleich. Das Spektrum unterscheidet sich kaum von dem des noch nassen festen Gels. Die oben aufgeführten Untersuchungen

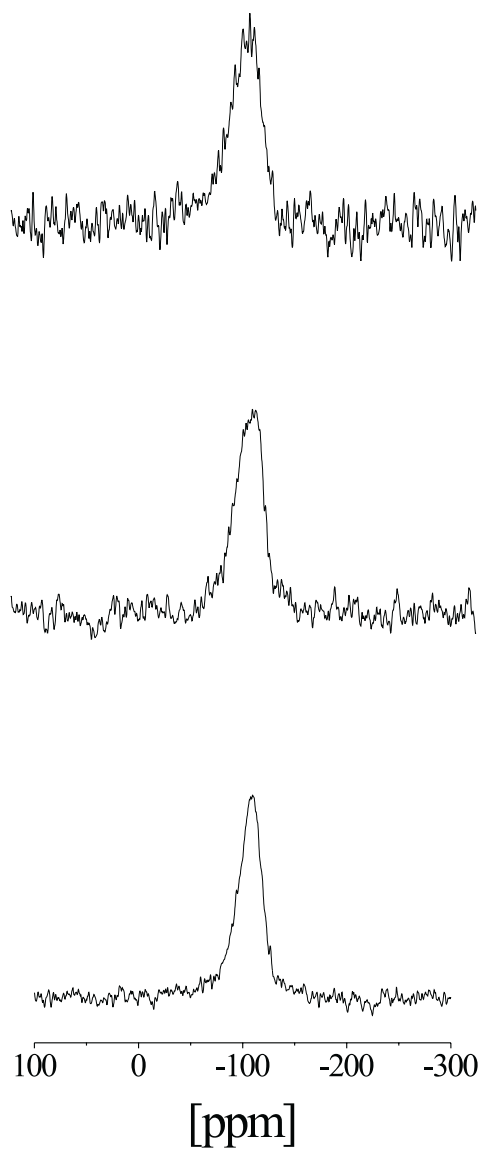


Abbildung 5.4: Die ^{29}Si - NMR - Spektren zeigen die Veränderung einer Probe während der Alterung über einen Zeitraum von zwei Wochen unmittelbar nach der Gelierung. Von oben nach unten nach 10 h, 12 h und 14 d.

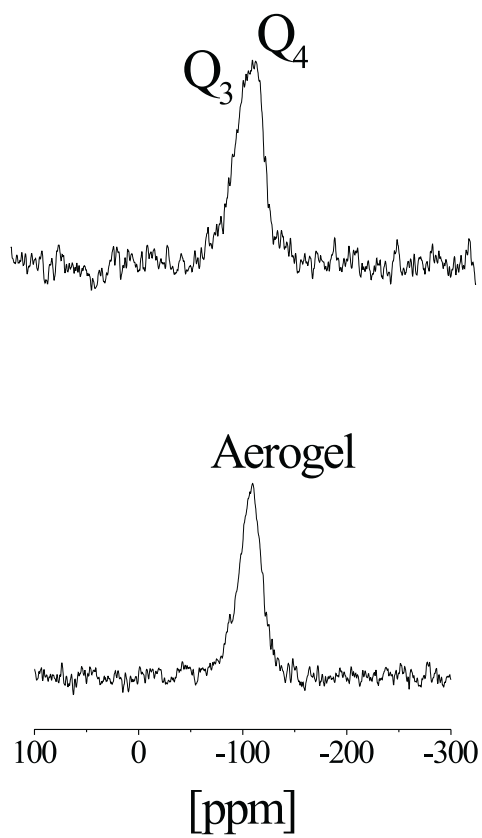


Abbildung 5.5: Die ^{29}Si - NMR - Spektren zeigen die Signale eines festen nassen Gels (oben) und eines überkritisch getrockneten Gels (unten) im Vergleich.

können dazu beitragen den Mechanismus des Sol - Gel - Übergangs besser verstehen zu lernen. In der Literatur werden die Aggregationsprozesse in zwei große Gruppen unterteilt:

- Erfolgt die Hydrolysereaktion schneller als die Kondensationsreaktion, werden zunächst die Monomere (mehr oder weniger vollständig) hydrolysiert. Dieser See an Monomeren bildet zunächst kleinere Cluster aus. Erst zu einem späteren Zeitpunkt des Sol - Übergangs aggregieren die vielen kleinen Cluster zu einem makroskopischem Gel. Dieses Modell von einem **Cluster - Cluster Wachstum** wird z.B. für die Kondensation von TEOS unter sauren Bedingungen ($pH < 1$) vorgeschlagen [70, 67].
- Es ist aber auch denkbar, dass nicht alle Monomere gleich zu Beginn der Reaktion hydrolysiert werden, sondern Schritt für Schritt, während bereits hydrolysierte Moleküle kondensieren. Es werden also laufend neue Monomere nachgeliefert, die mit den wenigen zu Beginn gebildeten Clustern verknüpft werden. Während des Sol - Gel - Prozesses nimmt also nicht die Anzahl der Teilchen zu, sondern die vorhandenen Teilchen werden größer. Dieses Modell vom **Monomer - Cluster Wachstum**, bei dem die Partikel wachsen wird für die Kondensation von TEOS unter neutralen und basischen Bedingungen angenommen [71].

Vergleicht man den anhand der NMR - Spektren gewonnenen Sol - Gel - Prozess - Verlauf mit den hier dargestellten Modellen, kann dieser weder einem Cluster - Cluster noch ein Monomer - Cluster Wachstum eindeutig zugeordnet werden. Für den Reaktionsverlauf bedeutet dies, dass zunächst eine relativ schnelle Hydrolyse der Prekursormoleküle stattfindet. Dadurch ist die Hydrolyse bereits in einem frühen Stadium der Reaktion abgeschlossen. Sobald alle Spezies hydrolysiert sind, kondensieren sie und bilden Dimere (Q_1) und kleinere Oligomere (Q_2 und Q_3). Es bilden sich zunächst also Einfach - und Zweifachverknüpfungen und einige wenige Dreifachverknüpfungen

aus, weil die Monomere bevorzugt an die Enden von Ketten kondensieren. Erst zu einem späteren Zeitpunkt (nach 3h) tritt dann auch die Kondensation zwischen Kettenenden und Kettenmitten auf. Es bilden sich Vierfachverknüpfungen, die ein Netzwerk aufspannen. Dadurch resultiert schließlich eine offene fraktale Struktur. Eine Veränderung des Prekursorgehalts, was gleichbedeutend ist mit einem veränderten Wasser - Prekursor Verhältnis, führt zu einem identischen Reaktionsverlauf, wie er exemplarisch für eine 30 gewichtsprozentige Prekursorlösung gezeigt wurde. Auch eine Temperaturerhöhung hat keine wesentlichen Auswirkungen auf den Ablauf des Sol - Gel - Prozesses. Wichtig ist auch zu erwähnen, dass ein Tensidzusatz keine Veränderungen des Reaktionsverlaufs hervorruft.

Kapitel 6

Sol - Gel - Übergang bei Tensidzusatz

Wurde bisher nur die Ausbildung der Gelstruktur während des Sol - Gel - Überganges untersucht, soll jetzt näher auf die organische Komponente während und nach dem Sol - Gel - Prozess eingegangen werden. Denn wichtig für die Templatsynthese ist, ob und wie sich mizellare Strukturen, bestimmte Aggregate und Phasen aus der flüssigen Sol - Phase in den gelierten Zustand übertragen lassen. Entscheidend ist zunächst die Frage, ob sich anorganische Komponente und Tensidphase ohne Phasenseparation mischen lassen und ob die Struktur der Tensidphase während des Sol - Gel - Überganges erhalten bleibt. Bei den bekannten Synthesen mit TMOS und TEOS wird davon ausgegangen, dass sich in einem synergistischen Prozess während der Hydrolyse bzw. Kondensation des Prekursors eine flüssigkristalline Hybridstruktur ausbildet [1]. Gerade deshalb lässt sich aber die Bildung der geordneten Überstruktur schwer beeinflussen. Gleichzeitig fallen die so gebildeten flüssigkristallinen Silikatstrukturen [1] in Form von Präzipitaten aus. Es lassen sich in solchen Systemen keine strukturierten, festen Gelkörper synthetisieren. Zunächst wurden spezielle Tensidphasen untersucht, die für eine Templatsynthese geeignet erschienen. Gleichzeitig wurde festgestellt, ob die Phasen durch ein Magnetfeld ausgerichtet werden können.

6.1 Untersuchung von Templatsystemen zur Herstellung geordneter poröser Materialien

6.2 Flüssigkristalline Phasen mit C₁₄DMAO

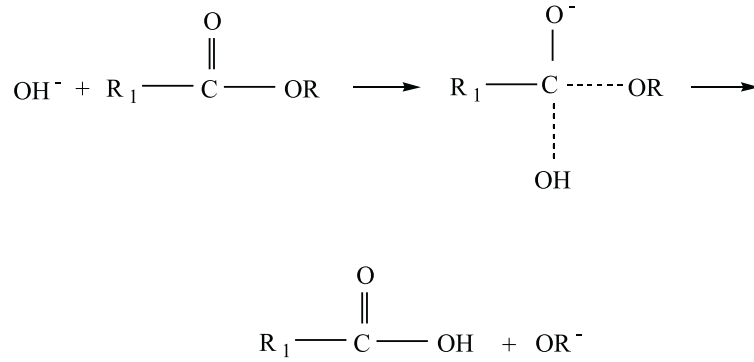
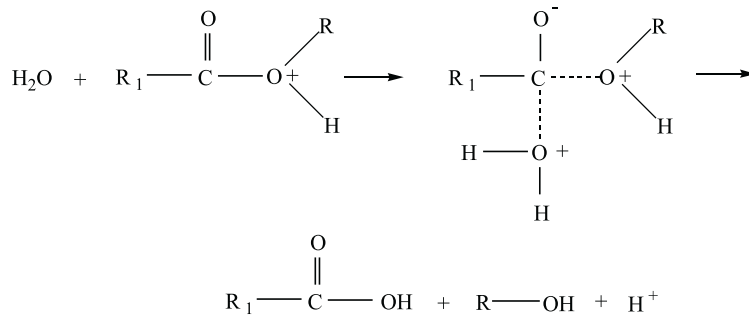
Der Glykolester der Orthokieselsäure stellt einen guten Ausgangspunkt für eine verbesserte Templatsynthese hochorientierter poröser Materialien dar. Das Tensid - Templatsystem muss nun dahingehend modifiziert werden, dass Phasen gefunden werden, die sich durch Anlegen äußerer Felder orientieren lassen. Eine Möglichkeit besteht darin, lamellare eventuell auch hexagonale Phasen im Magnetfeld auszurichten.

6.3 Lamellare Phase des Systems C₁₄DMAO, n-Hexanol, H₂O und HCOOMe

Wie schon erwähnt beeinflusst das Säure - Base - Gleichgewicht das Phasenverhalten von C₁₄DMAO enorm. Das Ausmaß der Protonierung des Aminoxids hat also einen starken Einfluss auf die Phasenbildung. Dadurch besteht aber auch die Möglichkeit Phasenübergänge nur durch Aufladung der Aggregate zu realisieren. Z.B. kann man lamellare Phasen durch Aufladen der Membrandoppelschichten einer Spongephase erzeugen. Die Protonierung des Systems kann direkt oder im Anschluss einer chemischen Reaktion, beispielsweise der Hydrolyse von Methylformiat zur Ameisensäure und Methanol erfolgen.

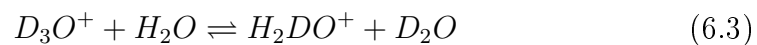
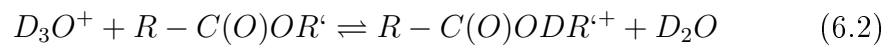
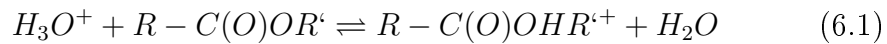
6.3.1 Esterhydrolyse

Als chemische Reaktion kann z.B. eine Esterhydrolyse dienen (siehe Abbildungen 6.1 und 6.2). Von Interesse sind hier v.a. die von Säuren oder Basen katalysierten Hydrolysereaktionen von normalen aliphatischen Estern wie Methylformiat [72], wobei die entstehende Ameisensäure die Aminoxidgruppe

**Abbildung 6.1:** Alkalische Esterhydrolyse, $R=\text{Alkylrest}$ **Abbildung 6.2:** Saure Esterhydrolyse, $R=\text{Alkylrest}$

des Tensids protoniert. Die Geschwindigkeitskonstante hängt von der Esterkonzentration ab. Die Hydrolysereaktion ist eine Reaktion erster Ordnung, was experimentell bestätigt wurde [73].

Eine wichtige Beobachtung wurde für die durch Säure katalysierte Hydrolyse von aliphatischen Estern gemacht. Die Hydrolysereaktion läuft in D_2O sehr viel schneller ab, als in H_2O [74]. Das Gleichgewicht liegt in Gleichung 6.3 auf der rechten Seite, d.h. D_3O^+ gibt sein D^+ bereitwilliger ab als H_2DO^+ oder H_3O^+ sein H^+ (Siehe Gleichungen 6.1, 6.2 und 6.3).



6.3.2 Phasendiagramm

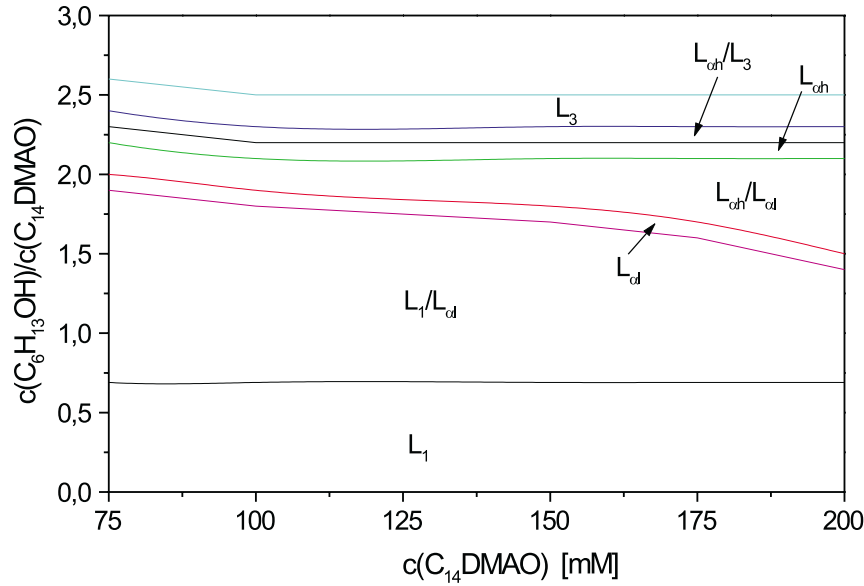


Abbildung 6.3: Phasendiagramm des ternären Systems C_{14} DMAO, n -Hexanol, H_2O

Abbildung 6.3 zeigt das Phasendiagramm des ternären Systems C_{14} DMAO, n -Hexanol, H_2O , bei dem das Kotensid/Tensid-Verhältnis gegen die Tensidkonzentration aufgetragen ist. Betrachtet man das Diagramm, sieht man die relativ komplexe Phasenabfolge im ternären System ohne Aufladung. Mit zunehmendem Kotensid/Tensid-Verhältnis, also bei Zugabe von Hexanol zur isotropen mizellaren Lösung (L_1 -Phase), wird die mittlere Krümmung gesenkt und man findet die typische Phasenfolge von Mizellen über Vesikel und planare Lamellen hin zur Schwammphase (L_3 -Phase) [75]. Nach der mizellaren Phase findet man ein breites Gebiet verschiedener L_α -Phasen (Kotensid/Tensid-Verhältnis von 0,75 - 2,4). Bei niedrigem Hexanolgehalt liegt die vesikuläre L_{ol} -Phase vor, die aus multilamellaren Vesikeln besteht. Bei hohem Alkoholgehalt findet man die L_{oh} -Phase, die aus planaren Lamel-

len aufgebaut ist. Die Indices l und h stehen dabei für niedrigen bzw. hohen Kotensidgehalt. Zwischen beiden Phasen findet man ein Zweiphasengebiet, das zwar mikroskopisch aber nicht makroskopisch auftritt ($L_{al/h}$). Elektronenmikroskopische Aufnahmen haben gezeigt, dass in dieser Zwischenphase Vesikel neben Lamellen vorliegen, wobei der Anteil der Lamellen mit steigendem Hexanolgehalt zunimmt [76]. Bei sehr hohem Kotensidgehalt findet sich eine Schwammphase (L_3 - Phase) [77]. Diese L_3 - Phase ist eine optisch isotrope Phase mit einer niedrigen Viskosität. Sie stellt eine bikontinuierliche Phase dar, in der einzelne Wasserkanäle durch Tensiddoppelmembranen voneinander separiert sind. Der hohe Kotensidgehalt bewirkt, dass die Bilayer sehr flexibel sind und sowohl eine positive als auch eine negative Krümmung aufweisen. Aufgrund dieses besonderen Krümmungsverhaltens ist der Bereich dieser L_3 - Phase sehr eng (Kotensid/Tensid Verhältnis von 2.4 - 2.6). Bei noch höherem Kotensidgehalt folgen noch diverse Mehrphasengebiete (nicht eingezeichnet) [78].

6.3.3 Ordnungszustand lyotroper Phasen im Magnetfeld

Vollständig ausgerichtete lyotrope Mesophasen rücken immer mehr in den Blickpunkt des Interesses. Einerseits erhofft man dadurch grundlegende Erkenntnisse über die anisotropen Eigenschaften solcher Phasen zu erhalten. Andererseits können solche Phasen in der Materialwissenschaft zahlreiche Anwendungen finden. Bisher sind nur wenige Methoden bekannt, mit denen bestimmte flüssigkristalline Phasen orientiert werden können. Zum Beispiel wurde gezeigt, dass lamellare Phasen durch Scherkräfte in makroskopisch einheitlich ausgerichtete Phasen überführt werden können. Die Dynamik und der Grad der Orientierbarkeit wurden mit SANS - Messungen bei Scherung untersucht [79]. Unter bestimmten Bedingungen können die Domänen lamellarer Phasen auch durch Kräfte, die von der Gefäßwand des Behälters aus wirken, in dem sie präpariert wurden, orientiert werden [77]. Die makroskopisch einheitliche Ausrichtung verläuft in diesem Falle über mehrere Tage.

Dabei kann es zu orientierten Bereichen von mehreren Zentimetern kommen. Durch ein Magnetfeld konnten bisher nur nematische Scheibchen - und Stäbchenphasen ausgerichtet werden [80]. Ob sich der Direktor der Phasen dabei parallel oder senkrecht zum Magnetfeld orientiert, hängt von der Zusammensetzung der Proben und der Art der Gegenionen ab [38]. In ganz speziellen Fällen konnten auch schon lamellare Phasen orientiert werden. Aber nur dann, wenn man durch Temperaturänderung von einer nematischen in eine lamellare Phase gelangen kann. Wird dieser thermotrope Phasenübergang unter Einfluss eines Magnetfeldes durchgeführt, ist eine Ausrichtung möglich [10]. Ausführliche Messungen zeigen, dass zuerst die nematische Phase, die üblicherweise sehr niedrigviskos ist, vollständig ausgerichtet wird. Diese ausgerichtete nematische Phase wird dann durch Temperaturänderung direkt in eine orientierte lamellare Phase überführt. Die Direktoren der beiden Phasen zeigen dabei in die gleiche Richtung. An solchen orientierten Phasen wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, wie z.B. Leitfähigkeitsanisotropiemessungen [81]. Wurden Farbstoffmoleküle in die Tensiddoppelschichten eingebaut, konnte der Ordnungsparameter der Farbstoffmoleküle bestimmt werden. Bisher waren solche magnetisch induzierten Orientierungsprozesse aber nur auf Systeme beschränkt, bei denen Phasenübergänge durch Temperaturänderungen erfolgen. Dadurch kommen viele Systeme für diesen Orientierungsweg nicht in Frage. Eine neue Methode, orientierte lamellare Phasen zu erhalten, basiert auf einer Phasenpräparation, bei der L_{ah} - Phasen durch Aufladung der Membrandoppelschichten einer L_3 - Phase erzeugt werden [82]. Die Aufladung des Systems erfolgt dabei durch eine chemische Reaktion. Die kinetische Reaktion, bei der Scherkräfte vermieden werden, besteht in einer Hydrolyse von Ameisensäuremethylester. Die entstehende Ameisensäure protoniert die Aminoxidgruppen des Tensids, wodurch die Membran aufgeladen wird. Das ebenfalls entstehende Methanol hat keinen Einfluss auf die Phasenbildung.

Für die Experimente wurden unterschiedlich konzentrierte L_3 - Phasen benutzt. Aufgrund der niedrigen Viskosität der isotropen L_3 - Phase erfolgt die

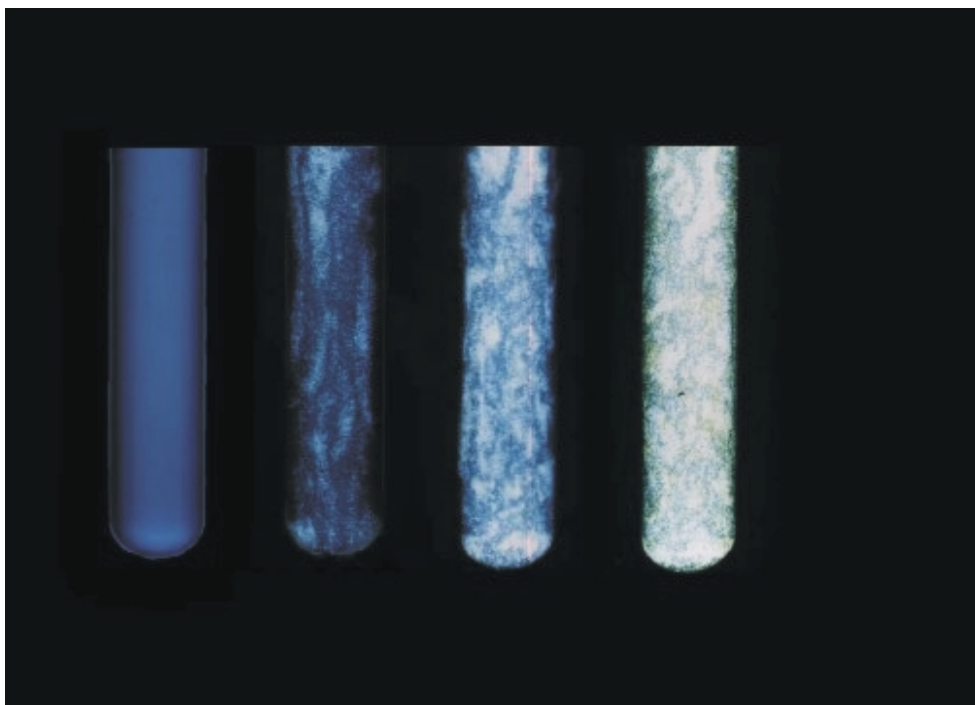


Abbildung 6.4: Verlauf der Doppelbrechung mit der Zeit bei einer Probe mit 100 mM C₁₄DMAO, 250 mM *n* - Hexanol, 10 mM HCOOCH₃ von rechts nach links nach 8 min, 20 min, 30 min, 90 min.

Durchmischung mit dem Ameisensäuremethylester optimal. Um eine lamellare Phase zu erhalten, wird die Menge an Ameisensäuremethylester zugesetzt, die 10 % der eingesetzten Tensidkonzentration entspricht. Der Verlauf der Reaktion von der L_3 - Phase zur lamellaren Phase kann leicht zwischen gekreuzten Polarisatoren verfolgt werden (siehe Abbildung 6.4). Nach Zugabe des Methylformiats bildet sich eine domänenartige Doppelbrechung aus, die mit fortlaufender Reaktion immer ausgeprägter wird. Die Größe der Domänen bleibt aber gleich. Nach einem Tag ändert sich das Doppelbrechungsmuster nicht mehr und bleibt über Monate hinweg unverändert. Es findet ein Phasenübergang von einer L_3 - Phase über ein Zweiphasengebiet in ein anderes Einphasengebiet statt. Der Phasenübergang erfolgt dabei so schnell, dass makroskopisch keine Phasenseparation erkennbar ist. Mikroskopisch bilden sich kleine lamellare Domänen, die zunächst innerhalb der Kanäle der nied-

rigviskosen L_3 - Phase schwimmen. Setzt man das System in diesem Übergangszustand einem starken Magnetfeld aus (mehrere Tesla), erhält man eine vollständig ausgerichtete lamellare Phase. Wird die Phasenbildung außerhalb des Magnetfeldes durchgeführt, ist eine nachträgliche Ausrichtung durch ein Magnetfeld nicht möglich. Dies bedeutet, dass die lamellare Phase nur in dem Moment, in dem sie gebildet wird, durch ein Magnetfeld orientiert werden kann.

6.3.4 Orientierungsprozess und Phasenübergang von der L_3 - Phase zur $L_{\alpha h}$ - Phase

Die Linienform des NMR - Spektrums wird von den Wechselwirkungen des elektrischen Quadrupolmoments eines 2H - Kerns (spin $I = 1$) mit seinem lokalen elektrischen Feldgradienten (EFG) bestimmt. Der EFG entsteht in Molekülen aufgrund der Ladungsverteilung in der entsprechenden chemischen Bindung. Das resultierende Spektrum gibt Auskunft über die Verteilung der Orientierung des EFG - Tensors im Bezug zum äußeren Magnetfeld [83]. In den meisten Fällen verläuft die Hauptachse des EFG parallel zu der Längsachse der C - 2H - Sigtabindung. Durch die Abhängigkeit der NMR - Frequenz von der Orientierung des EFG haben molekulare Dynamiken einen starken Einfluss auf das 2H - NMR - Spektrum. In isotropen Phasen mitteln sich die Quadrupolwechselwirkungen infolge der sehr schnellen molekularen Bewegungen aus. Man beobachtet einen einzelnen scharfen zentralen Peak im Spektrum. In flüssigkristallinen Phasen mitteln sich die Quadrupolwechselwirkungen nicht zu Null. Es resultiert ein Spektrum, das die Verteilung der EFG - Tensoren zum äußeren Magnetfeld widerspiegelt. Liegt ein genügend niedrig viskoses System vor, wird der Direktor der Phase im Magnetfeld ausgerichtet. Im NMR - Spektrum zeigt sich die komplett einheitliche Orientierung der lamellaren Phase durch ein Dublett. Im Falle sehr schneller anisotroper Längs - und Rotationsbewegungen, die innerhalb der anisotropen Geometrien der individuellen Aggregate auftreten, führt eine zeitabhängige Quadrupolwechselwirkung zu einer reduzierten Quadrupolauf-

spaltung [84]. D.h. die Quadrupolaufspaltung hängt vom Ordnungsparameter der deuterierten Moleküle und den molekularen Bewegungen in der jeweiligen individuellen Phase ab [85]. Eine Probe, die aus Mikrokristallen besteht, die willkürlich zum äußeren Magnetfeld orientiert sind, führt zu einem Pake - Spektrum. Dieses Spektrum resultiert aus der Überlagerung einer Verteilung von Linienpaaren. Liegen dagegen orientierte kristalline Domänen vor, erhält man Linienpaare, im häufigsten Fall ein einziges Linienpaar.

NMR - Untersuchungen mit α - C - deuteriertem Hexanol als Sonde

In den folgenden 2H - Spektren wurde der Phasenübergang von der L_3 - Phase zur doppelbrechenden lamellaren Phase verfolgt. Der Phasentransfer wurde durch die Hydrolyse des Ameisensäuremethylesters und der anschließenden Protonierung der Bilayer eingeleitet. Zur Untersuchung wurden in bestimmten Zeitabständen 2H - NMR - Spektren von der Probe gemessen. Die Spektrenaufnahme wurde nach Zugabe des Ameisensäuremethylesters zur L_3 - Phase gestartet. Alle 4.4 min wurde ein Spektrum aufgezeichnet.

Die 2H - NMR - Spektren wurden mit einer Solidechopulsfolge aufgenommen. Die Pulslänge betrug $2.6 \mu s$. Der Abstand der 90° Pulse betrug $40 \mu s$, wenn nicht ausdrücklich auf andere Pulslängen und Pulsabstände verwiesen wird. Das Magnetfeld des NMR - Gerätes hat die Stärke von 9.3 Tesla.

Die einzelnen Phasen wurden anhand ihrer typischen Quadrupolspektren der deuterierten Moleküle in der Probe charakterisiert. Als Sonden können deuteriertes Wasser und α - C - deuteriertes Hexanol verwendet werden [85, 86]. Der deuterierte Alkohol ermöglicht als Kotensid die Bildung der lamellaren Doppelschichten, d.h. er ist unentbehrlicher Bestandteil der Bilayer. Deshalb spiegelt das α - C - deuterierte Hexanol das Orientierungsverhalten der Aggregate sehr viel direkter wieder, als das deuterierte Wasser. Mit D_2O als Sonde können Bewegungen der Ketten nicht von denen der D_2O Moleküle unterschieden werden. Die D_2O - Spektren legen dafür aber genau den anisotropen Charakter des Wassers in der Aggregatlösung dar. Jedoch besteht

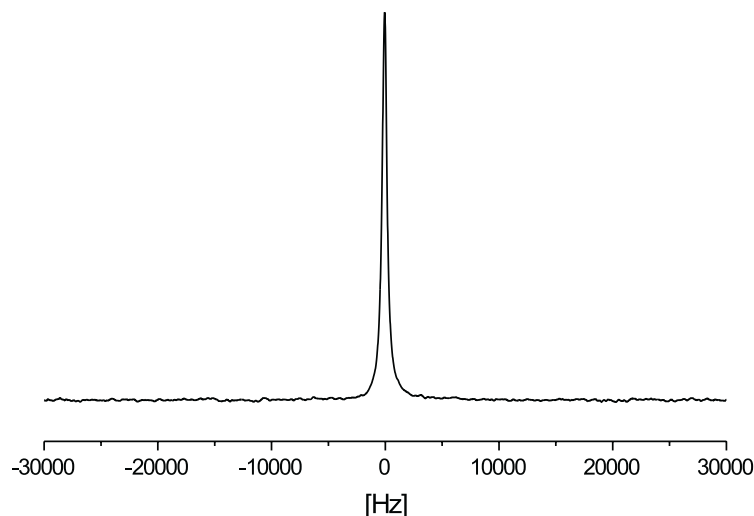


Abbildung 6.5: ^2H - NMR - Spektrum der L_3 - Phase , 200 mM C_{14}DMAO , 450 mM n - Hexanol (am α - C - Atom deuteriert), 20 mM HCOOCH_3 bei 25°C

in beiden Fällen die Möglichkeit zu klären, ob eine vollständig ausgerichtete Phase vorliegt oder nicht.

In diesem Kapitel werden zunächst die Spektren gezeigt, die mit α - C - deuteriertem Hexanol gemessen wurden. Abbildung 6.5 zeigt das ^2H -NMR - Spektrum der Schwammphase (L_3 - Phase) zu Beginn der Reaktion. Die schnellen, ungerichteten isotropen Bewegungen der Hexanolmoleküle in der L_3 - Phase führen dazu, dass sich die zeitabhängigen Quadrupolwechselwirkungen gegenseitig aufheben und keine Quadrupolaufspaltung gemessen wird. Das Spektrum besteht aus einer zentralen Lorenzlinie. In einer flüssig-kristallinen Phase, die nicht unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes stand, sind die Direktoren der unterschiedlich ausgerichteten Domänen statistisch verteilt. Solche Proben zeigen ein typisches Pake - Spektrum, das aus der Überlagerung aller Signale der einzelnen unterschiedlichen Domänenorientierungen resultiert. Abbildung 6.6 zeigt das Spektrum einer lamellaren Phase, die während der Phasenumwandlung aus der L_3 - Phase nicht unter

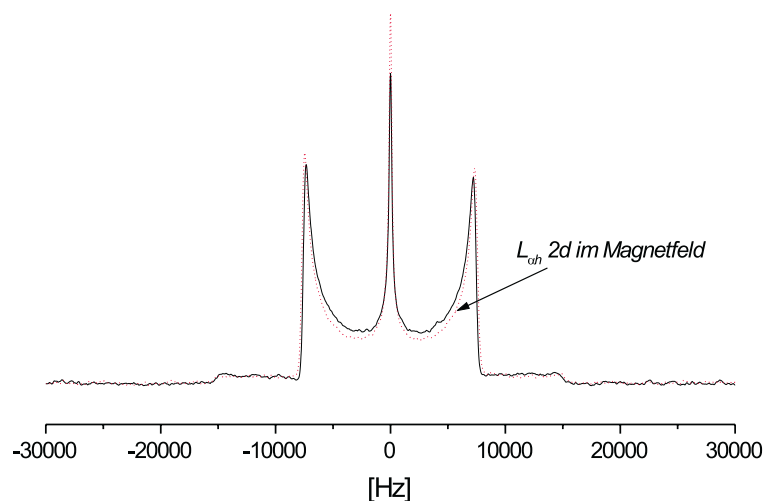


Abbildung 6.6: ^2H -NMR-Spektrum einer statistisch orientierten lamellaren Phase (Pake-Spektrum), (200 mM C_{14}DMAO / 450 mM n -Hexanol (am α -C-Atom deuteriert) / 20 mM HCOOCH_3) 24 Stunden nach Zugabe von Methylformiat zu der Schwammphase. Die gleiche lamellare Phase nach 48 h im Magnetfeld (gestrichelte Linie). $T = 25^\circ\text{C}$

dem Einfluss eines starken äußeren Magnetfeldes stand. Die Phase wurde erst 24 h nach der Präparation in ein Magnetfeld gegeben. Das dann gemessene ^2H -NMR-Spektrum zeigt keinerlei Orientierungseffekte, vielmehr bestätigt es die statistische Verteilung der Direktoren der einzelnen willkürlich ausgerichteten Domänen der lamellaren Phase. α -C-deuterierte Hexanol-Moleküle, die nicht in die lamellaren Doppelschichten eingebaut sind, sondern in der wässrigen Phase gelöst sind, führen zu dem zusätzlichen zentralen Peak. Diese Linie wurde im Laufe der Doktorarbeit noch genauer untersucht. In einem späteren Abschnitt wird darauf näher eingegangen. Setzt man eine lamellare Phase, deren Domänen statistisch verteilt sind längere Zeit einem äußeren Magnetfeld aus, hat das nahezu keinen Einfluss auf das gemessene Spektrum. Diese Beobachtung untermauert die bestehende Tatsache, dass

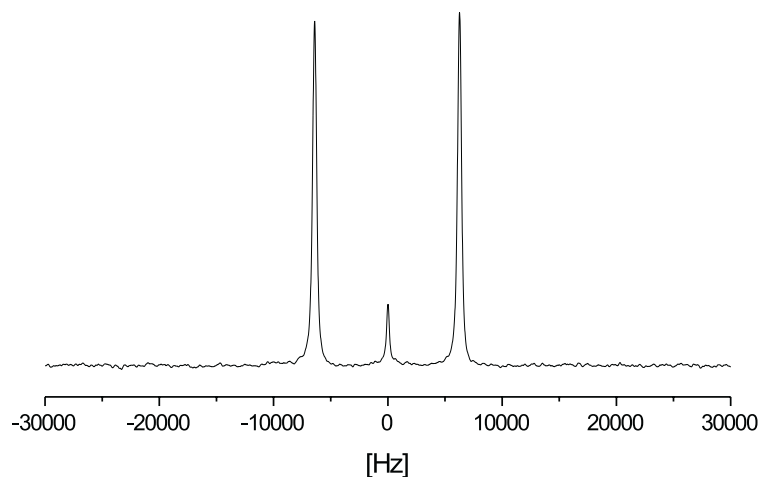


Abbildung 6.7: ^2H - NMR - Spektrum einer vollständig orientierten Phase , 200 mM C_{14}DMAO , 450 mM n - Hexanol (am α - C - Atom deuteriert), 20 mM HCOOCH_3 bei 25°C

die Domänen einer lamellaren Phase nicht ohne weiteres orientiert werden können. Die gestrichelte Linie in der Abbildung 6.6 zeigt ein Pake - Spektrum, dass von einer lamellaren Phase gemessen wurde, die 24 h nach der Präparation, die außerhalb eines Magnetfeldes durchgeführt wurde, 2 Tage lang in ein 9.3 Tesla starkes Magnetfeld gestellt wurde. Das Spektrum unterscheidet sich kaum von dem Spektrum, das von der gleichen Probe 24 h nach der Herstellung der lamellaren Phase gemacht wurde (durchgezogene Linie).

Findet die Phasenumwandlung jedoch unter Einfluss eines Magnetfeldes statt, lässt man also die Hydrolyse und die anschließende Protonierung im NMR - Magnetfeld ablaufen, erhält man ein völlig anderes NMR - Spektrum, das zwei scharfe Linien zeigt (siehe Abbildung 6.7). Dadurch, dass die gesamte Reaktion im NMR - Magneten abläuft, kann die Phasenumwandlung direkt mittels ^2H -NMR verfolgt und dokumentiert werden.

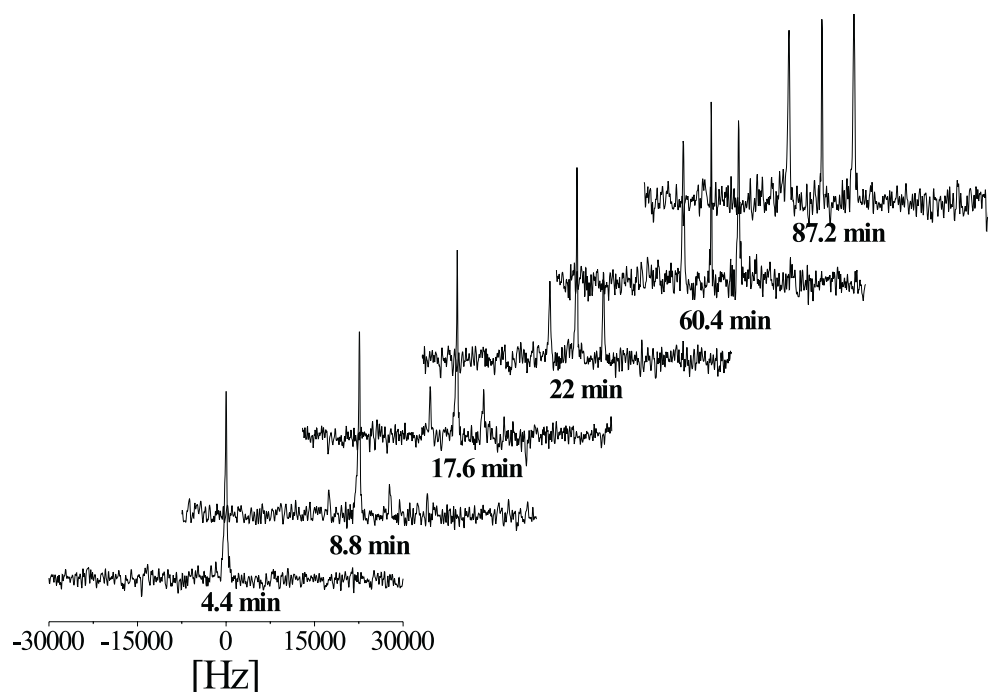


Abbildung 6.8: Die ^2H - NMR - Spektren zeigen die Umwandlung von der L_3 - Phase zur lamellaren Phase mit der Zeit (100 mM C_{14}DMAO / 250 mM Hexanol (am α - C - Atom deuteriert) / 10 mM HCOOCH_3); von unten nach oben nach 4.4 min, 8.8 min, 17.6 min, 22 min, 60.4 min, 87.2 min bei 25°C .

Die Abbildung 6.8 zeigt eine Auswahl an NMR - Spektren von der gesamten Phasentransformation ausgehend von der L_3 - Phase bis zur vollständigen Ausbildung der lamellaren Phase. Die Spektren wurden alle 4.4 min aufgenommen. Das erste Spektrum in dieser Reihe zeigt die isotrope L_3 - Phase. 8.8 min nachdem Methylformiat zur L_3 - Phase zugegeben wurde, beobachtet man zusätzlich zu dem zentralen Signal der L_3 - Phase ein schwaches Dublett. Dieses Dublett zeigt eindeutig, dass eine orientierte lamellare Phase gebildet wird. Die als Sonde eingesetzten α - C - deuterierten Hexanol - Moleküle sind direkt in die Bilayer der lamellaren Phase eingebaut und können so die einheitliche Orientierung der sich bildenden Domänen widerspiegeln. Mit fortschreitender Reaktion wächst das Dublett immer stärker, während

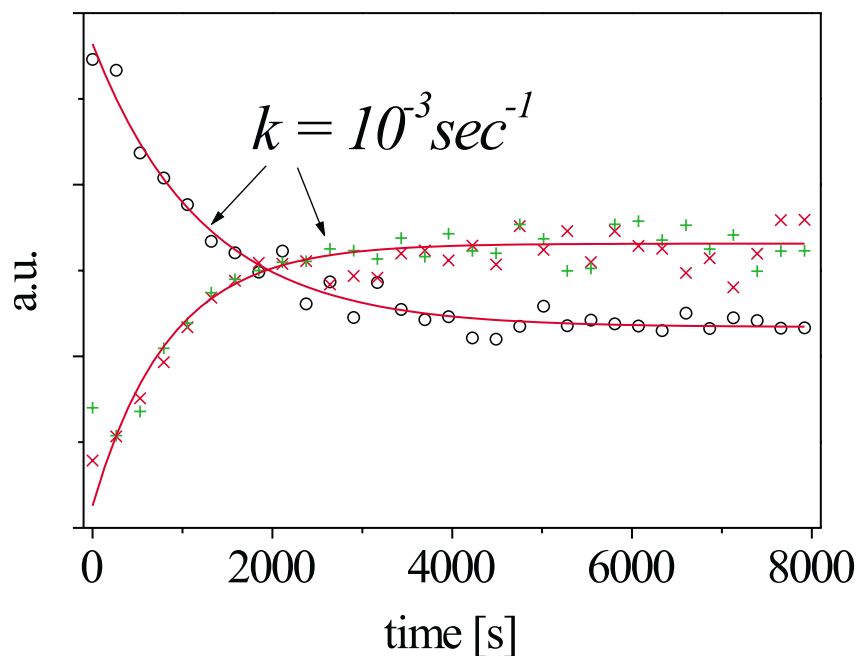


Abbildung 6.9: Signalintensitäten des Dubletts (+, x) und des Singulett (o) als Funktion der Zeit.

die Intensität des zentralen Peaks abnimmt. Die NMR - Spektren zeigen sehr schön die Überlagerung der Signale von der Schwammphase und der entstehenden lamellaren Phase. Anhand der Spektren kann der Verlauf des Phasenübergangs direkt verfolgt werden. Dadurch ist es auch möglich die Geschwindigkeitskonstante des Phasenübergangs zu bestimmen. In Abbildung 6.9 sind die Signalintensitäten des Dubletts und des Singulett als Funktion der Zeit nach dem Start der Reaktion aufgetragen. Die Datenpunkte können mit einer einfachen exponentiellen Funktion angefitet werden. Die aus der Fitkurve ermittelte Geschwindigkeitskonstante von 0.001 s^{-1} stimmt dabei sehr gut mit der Geschwindigkeitskonstante von 0.0008 s^{-1} überein, die man aus der Beobachtung des Verlaufs der Doppelbrechung der Probe durch zwei gekreuzte Polfilter erhält.

Die TEM - Bilder der Abbildung 6.10 zeigen die zu Beginn existierende L_3 - Phase (oben) und die lamellare Phase, die durch die chemische Reaktion gebildet wird (unten).

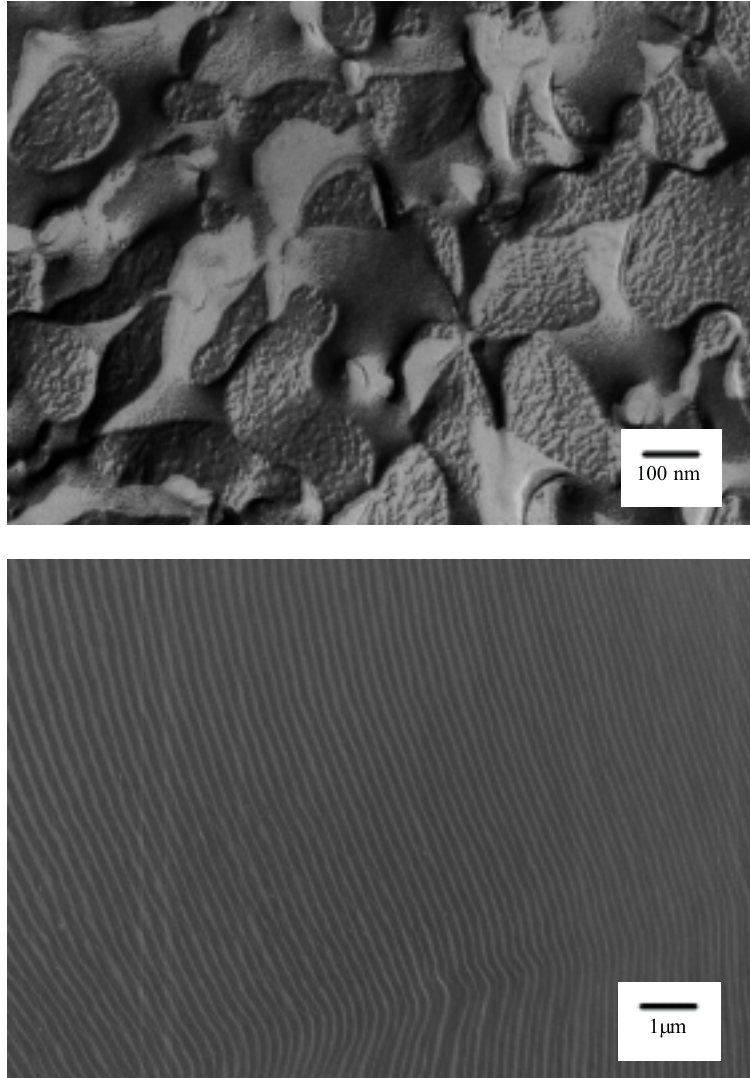


Abbildung 6.10: TEM - Bilder der Spongephase (oben) und der lamellaren Phase (unten)

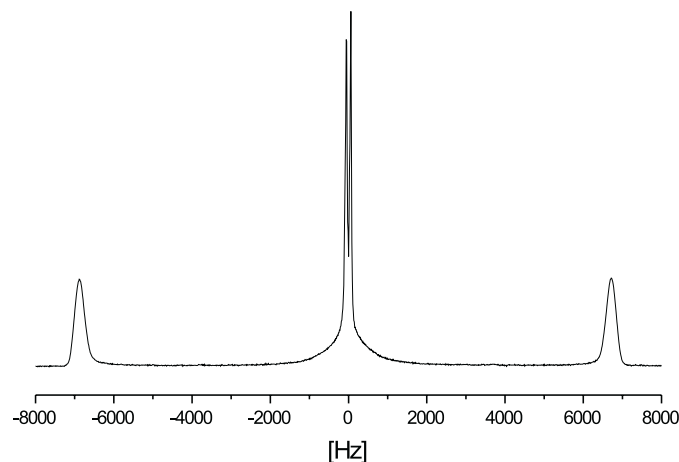


Abbildung 6.11: Aufspaltung des zentralen Peaks in ein Dublett, 200 mM C₁₄DMAO, 450 mM *n*-Hexanol (am α -C-Atom deuteriert), 20 mM HCOOCH₃

Untersuchungen des zentralen Peaks der ^2H -NMR-Spektren mit α -C-deuteriertem Hexanol

Hochauflösende NMR-Messungen, die die Inhomogenität des Magnetfeldes verringern, legen dar, dass sich der zentrale Peak der Spektren der gerade diskutierten lamellaren Phase in zwei separate Signale auflösen lässt (siehe Abbildungen 6.3.4 und 6.12).

Diese Linienaufspaltung kann nur auftreten, wenn das gelöste α -C-deuterierte Hexanol unter starkem Einfluss der anisotropen Umgebung der orientierten lamellaren Phase steht. Wie im Fall der deuterierten Wassermoleküle zeigt die kleine Quadrupolaufspaltung, dass das α -C-deuterierte Hexanol sehr schnell an die lamellare Phase andockt und mit der umgebenden wässrigen Phase austauscht. Jedes Hexanolmolekül befindet sich also für eine bestimmte Zeit in Kontakt mit den orientierten lamellaren Doppelschichten. Das Fehlen eines zentralen Peaks schließt die gleichzeitige Existenz einer isotropen Phase aus [87].

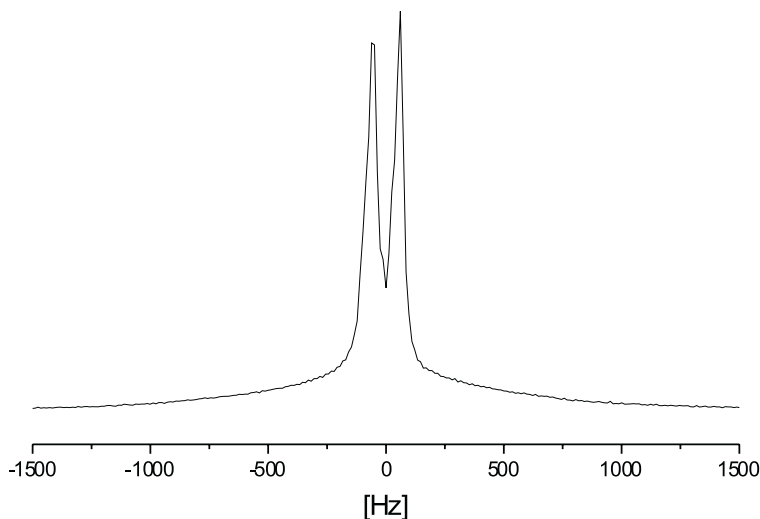


Abbildung 6.12: Mittlerer Peak der Abbildung 4.11 vergrößert

Vollständig deuterierte Alkohole als Kotenside

Das System C_{14} DMAO (200 mM)/ Kotensid (450 mM) und Wasser wurde erneut mittels 2H - NMR untersucht. Als Kotensid wurden Pentanol, Hexanol und Oktanol verwendet. Die Alkohole waren vollständig deuteriert. Es wurde eine L_3 - Phase aus 200 mM C_{14} DMAO, 450 mM Kotensid und Wasser hergestellt. Die L_3 - Phase wurde mit $HCOOCH_3$ (20 mM) versetzt. Die Hydrolyse des Esters und die darauf folgende Protonierung des zwitterionischen Tensides fanden im Magnetfeld statt. Die positive Aufladung des Systems führte zur Ausbildung einer lamellaren Phase. Unter dem Einfluss des Magnetfeldes wurde die lamellare Phase sofort während der Ausbildung orientiert. In den Abbildungen 6.13, 6.14 und 6.15 sind die 2H - NMR - Spektren der orientierten lamellaren Phasen zu sehen. Die 2H -NMR - Spektren wurden mit einer Solidechopulsfolge aufgenommen. Die Pulslänge betrug $2.6 \mu s$. Der Abstand der 90° Pulse war $40 \mu s$. Als Kotenside fungierten vollständig deuteriertes Oktanol in der Abbildung 6.13, vollständig deuteriertes Hexanol in der Abbildung 6.14 und vollständig deuteriertes Pentanol in der Abbildung 6.15.

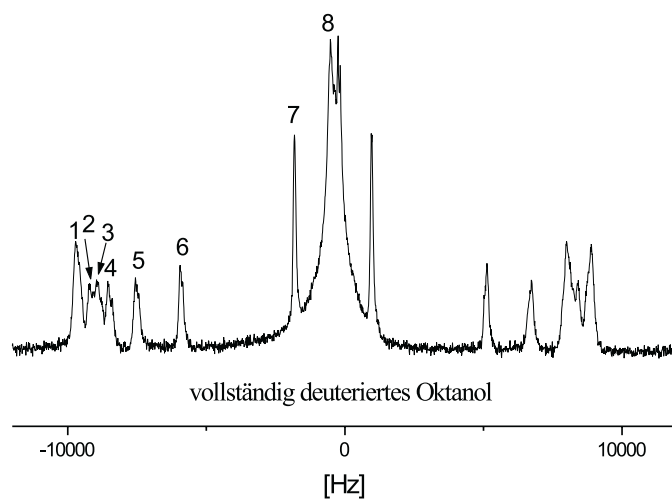


Abbildung 6.13: ^2H - NMR - Spektrum einer orientierten lamellaren Phase von C_{14}DMAO mit volldeutერიertem Oktanol als Kotensid.

Signal/Dublett Nr.	Quadrupolaufspaltung [Hz]
1	18567
2	17933
3	17346
4	16467
5	14294
6	11059
7	2783
8	745

Tabelle 6.1: Quadrupolaufspaltung der orientierten lamellaren Phase von C_{14}DMAO mit volldeuteriertem Oktanol als Kotensid.

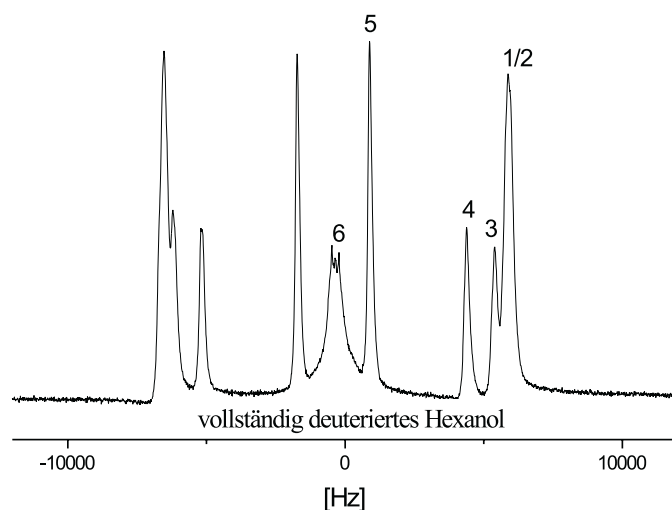


Abbildung 6.14: ^2H - NMR - Spektrum einer orientierten lamellaren Phase von C_{14}DMAO mit volldeutertem Hexanol als Kotensid.

Die Kotensidmoleküle werden in die Doppelschichten der Lamellen eingebaut und im Magnetfeld ausgerichtet. Für jedes einzelne Deuteriumatom an der Kohlenstoffkette erhält man ein bestimmtes Dublett. Die Größe der Quadrupolaufspaltung hängt in entscheidender Weise von der Position des Deuteriumatoms an der Kohlenstoffkette ab. Beispielsweise hat ein Deuteriumatom am achten C - Atom der Kohlenstoffkette von Oktanol größere Bewegungsmöglichkeiten als ein Deuteriumatom am α - C - Atom. Die unmittelbare Nachbarschaft zur Hydroxy - Gruppe bewirkt eine stärkere Fixierung dieses Teils der Kohlenstoffkette und führt daher zu langsameren Bewegungen. Eingeschränkte und langsamere Bewegungen führen zu größeren Quadrupolaufspaltungen, während schnellere Bewegungen kleinere Quadrupolaufspaltungen bewirken. In Abbildung 6.13 entspricht somit das mit 8 bezifferte Dublett dem des Deuteriumatoms am achten Kohlenstoffatom von Oktanol. Dublett Nummer 1 wird vom Deuteriumatom am α - C - Atom verursacht. Während die Dubletts dazwischen (2 bis 7) von allen dazwischen liegenden Deuteriumatomen hervorgerufen werden. Bei den Spektren in den

Signal/Dublett Nr.	Quadrupolaufspaltung [Hz]
1/2	12378
3	11609
4	9546
5	2612
6	671

Tabelle 6.2: *Quadrupolaufspaltung der orientierten lamellaren Phase von C₁₄DMAO mit volldeutertem Hexanol als Kotensid.*

Signal/Dublett Nr.	Quadrupolaufspaltung [Hz]
1	7788
2	7100
3	6091
4	1892
5	503

Tabelle 6.3: *Quadrupolaufspaltung der orientierten lamellaren Phase von C₁₄DMAO mit volldeutertem Pentanol als Kotensid.*

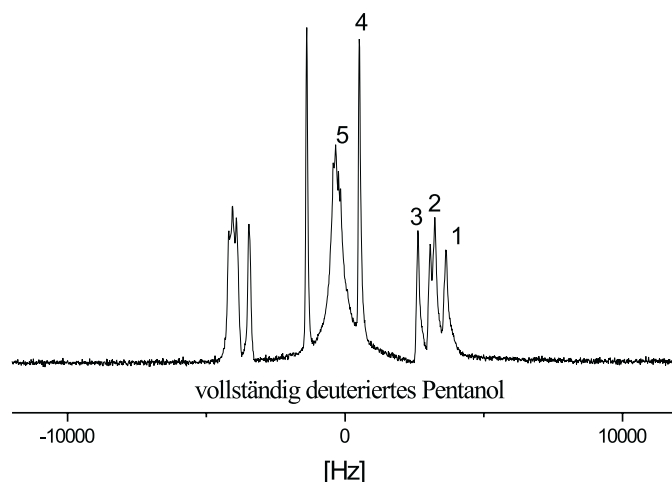


Abbildung 6.15: 2H - NMR - Spektrum einer orientierten lamellaren Phase von C_{14} DMAO mit volldeuteriertem Pentanol als Kotensid.

Abbildungen 6.14 und 6.15, bei denen vollständig deuteriertes Hexanol und Pentanol als Sonde verwendet wurden, verhält sich die Situation genauso. Je räumlich näher die Deuteriumatome der OH - Gruppe sind, desto eingeschränkter sind sie in ihrer Bewegungsfreiheit und desto größer ist ihre Quadrupolaufspaltung im 2H - NMR - Spektrum. D.h. Deuteriumatome am α - C - Atom haben immer die größte Quadrupolaufspaltungen, die am letzten C - Atom der Kohlenwasserstoffkette des jeweiligen Alkohols immer die kleinste Quadrupolaufspaltung. Die genauen Werte der einzelnen Quadrupolaufspaltungen für die jeweiligen vollständig deuterierten Alkohole können in den Tabellen 6.1, 6.2 und 6.3 nachgelesen werden.

NMR - Untersuchungen mit deuteriertem Wasser als Sonde

Die D_2O - Spektren geben sehr genau den anisotropen Charakter des Wassers in der Aggregatlösung wieder. Es kann also auch mit deuteriertem Wasser eindeutig festgestellt werden, ob eine vollständig ausgerichtete Phase vorliegt oder nicht. Deswegen wurden Proben des gleichen Systems hergestellt, bei

denen nicht das Hexanol sondern das Wasser deuteriert wurde. Abbildung 6.16 zeigt die D_2O 2H - NMR - Spektren des Phasenübergangs, ausgehend von der L_3 - Phase bis zur vollständigen Ausbildung der lamellaren Phase. Alle Spektren wurden mit einer Solid Echo Pulsfolge aufgenommen. Die Länge der 90° Pulse betrug $2.4 \mu s$. Der Pulsabstand zwischen beiden 90° Pulsen war $50 \mu s$. Die Spektren wurden ebenfalls alle 4.4 min aufgenommen. Das erste Spektrum in dieser Reihe zeigt die isotrope L_3 - Phase. 8.8 min nachdem Methylformiat zur L_3 - Phase zugegeben wurde, beobachtet man auch bei den D_2O - Spektren zusätzlich zu dem zentralen Signal der L_3 - Phase ein schwaches Dublett. Dieses Dublett zeigt, dass eine ausgerichtete lamellare Phase entsteht. Das deuterierte Wasser gibt dabei den anisotropen Charakter der flüssigkristallinen Phase direkt und genau wieder. Das Dublett der ausgerichteten lamellaren Phase wächst mit der Zeit immer stärker an, während die Intensität des zentralen L_3 - Peaks stetig abnimmt. Nach vollständiger Phasenumwandlung in die doppelbrechende lamellare Phase sieht man nur noch ein Dublett im 2H - NMR - Spektrum. Der zentrale Peak verschwindet vollständig. Auffallend ist die außergewöhnlich kleine Quadrupolaufspaltung der Spektren mit deuteriertem Wasser. Die gegenüber den Spektren mit α - C - deuteriertem Hexanol kleineren Quadrupolaufspaltungen der Spektren mit D_2O können durch schnelle Austauschprozesse erklärt werden, die zwischen den lamellaren Doppelschichten und dem Wasser stattfinden, das die Bilayer umgibt. Jedes Wassermolekül ist irgendwann für eine gewisse Zeit mit der lamellaren Phase in Kontakt und zeigt, dass eine einheitlich orientierte lamellare Phase vorliegt ohne eine weitere zusätzliche Phase. Diese Schlussfolgerungen scheinen im Widerspruch zu den Beobachtungen zu stehen, die aus den Spektren mit α - C - deuteriertem Hexanol gemacht wurden. Bei diesen Spektren verblieb nach vollständiger Umwandlung der Schwammphase in die lamellare Phase ein zentraler Peak, der auf den ersten Blick anzeigt, dass eine gewisse Menge α - C - deuteriertes Hexanol in einer scheinbar isotropen Phase vorliegt. Genauere Untersuchungen zeigen aber, dass der zentrale Peak eigentlich ein Dublett ist, das in den Spektren der

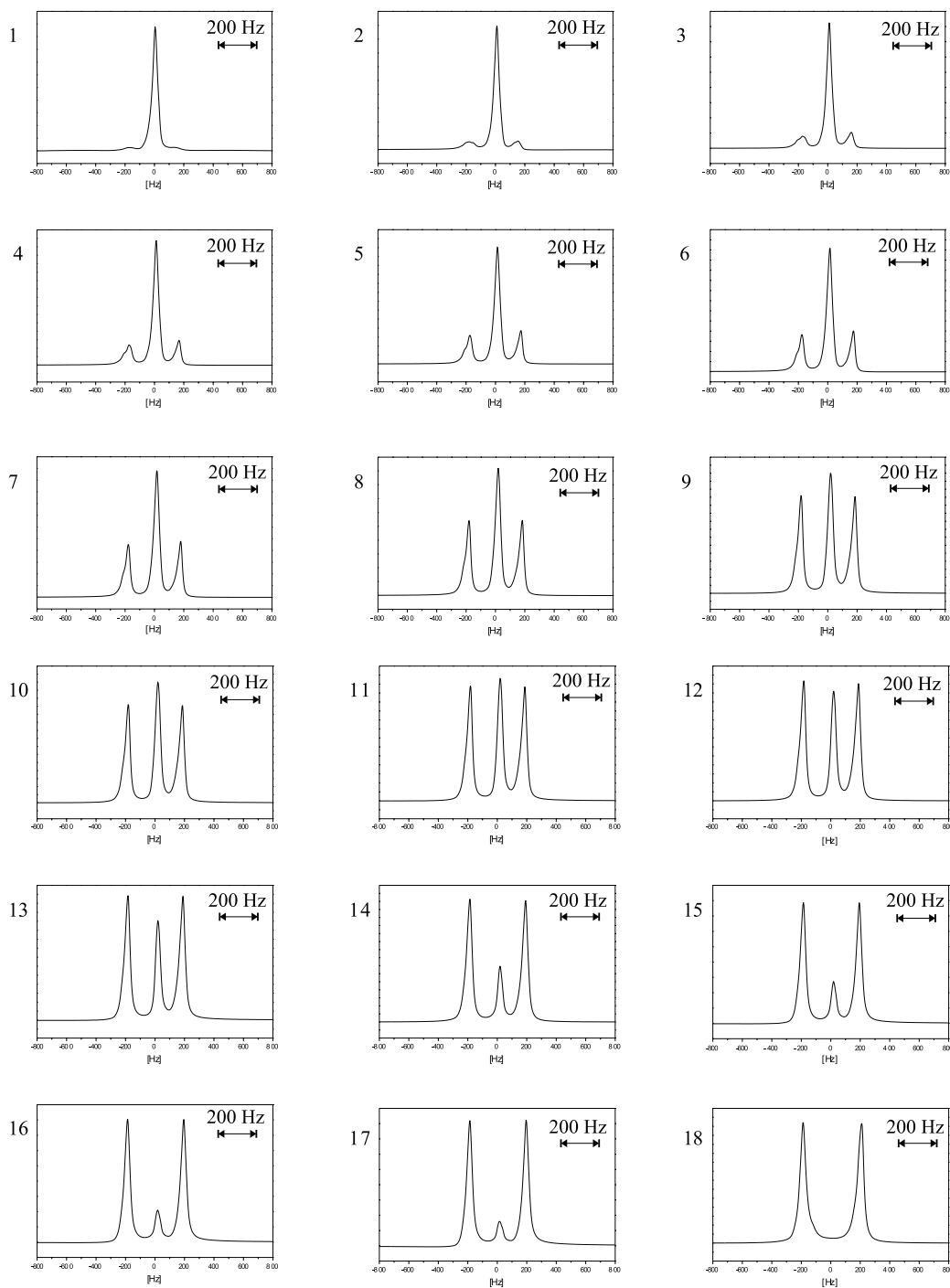


Abbildung 6.16: $\text{D}_2\text{O } ^2\text{H}$ - NMR - Spektren der Phasenumwandlung von der L_3 - Phase zur lamellaren Phase, 900 mM C_{14}DMAO / 1850 mM Hexanol / 90 mM HCOOCH_3 . Die Abbildung zeigt eine Auswahl von 18 Spektren und nicht die ersten 18 Spektren der Messreihe.

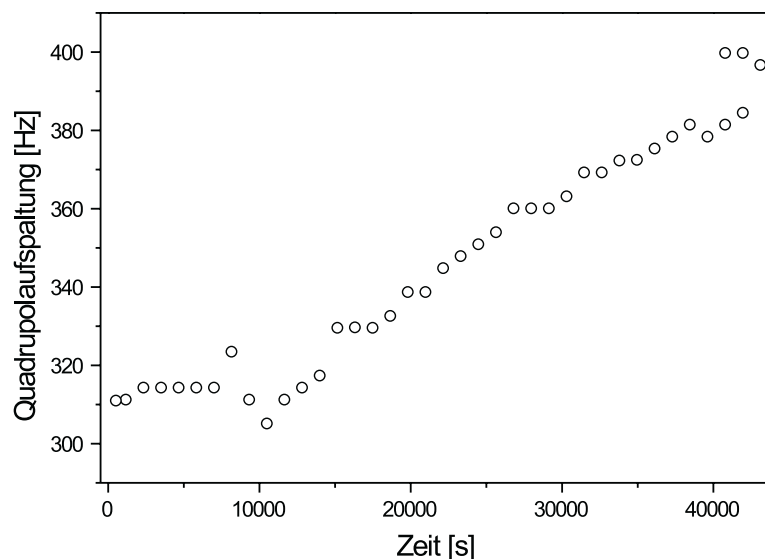


Abbildung 6.17: Veränderung der Quadrupolaufspaltung des Dubletts bei der Phasenumwandlung von der L_3 - Phase zur lamellaren Phase, 900 mM $C_{14}DMAO$ / 1850 mM Hexanol / 90 mM $HCOOCH_3$ mit D_2O als Sonde.

Abbildung 6.8 noch nicht aufgelöst werden konnte. Hochauflösende NMR - Messungen, die die Inhomogenität des Magnetfeldes minimieren, beweisen, dass der zentrale Peak tatsächlich in zwei separate Signale aufgespalten ist. Betrachtet man die Quadrupolaufspaltung der D_2O - Spektren des Dubletts der entstehenden lamellaren Phase von dem Zeitpunkt erkennt man, dass die Quadrupolaufspaltung im Laufe der Zeit bis zur vollständigen Ausbildung der Phase immer größer wird. Das Diagramm der Abbildung 6.17 veranschaulicht dies graphisch. Wahrscheinlich verringern sich die Bewegungsmöglichkeiten der lamellaren Domänen mit fortschreitender Reaktion.

6.3.5 Orientierung der lamellaren Phase

Im Allgemeinen sind die Domänen in einem lyotropen Flüssigkristall in Abwesenheit eines orientierenden Magnetfeldes statistisch verteilt. Wenn allerdings die flüssigkristallinen Aggregate einem entsprechenden starken äußeren Magnetfeld ausgesetzt sind, können bestimmte Phasen ausgerichtet werden. Die anfänglich wahllos verteilten Domänen mit entsprechenden Aggregatdirektoren können über eine Länge, die der Probengröße entspricht, orientiert werden. Bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes wird die Ausrichtung der flüssigkristallinen Phase durch die Wechselwirkungen des Magnetfeldes und der diamagnetischen Suszeptibilität $\Delta\chi^m = \Delta\chi_{\parallel}^m - \Delta\chi_{\perp}^m$ des entsprechenden Moleküls erzwungen. $\Delta\chi_{\parallel}^m$ und $\Delta\chi_{\perp}^m$ sind die parallelen und senkrechten Komponenten der diamagnetischen Suszeptibilität eines bestimmten Moleküls m. Obwohl die magnetische Wechselwirkungsenergie, die mit $\Delta\chi^m$ verknüpft ist, sehr klein ist ($\simeq 10^{-6}$ kT in einem 10 T Feld bei Raumtemperatur), führt die gesamte Wechselwirkung, zu der alle Moleküle in einer gegebenen Domäne beitragen dazu, dass die Aggregate der Phase ausgerichtet werden. Es bildet sich eine makroskopisch einheitlich orientierte Phase aus, obwohl thermisch bedingte Brown'sche Molekularbewegungen dieser Ausrichtung entgegenwirken [88]. Die Orientierung einer uniaxialen flüssigkristallinen Domäne resultiert also aus der Wechselwirkung des äußeren Magnetfeldes mit der gesamten diamagnetischen Suszeptibilität $\Delta\chi^d$ der Domäne.

$$\Delta\chi^d = \Delta\chi_{\parallel}^d - \Delta\chi_{\perp}^d = \sum_i N_i \Delta\chi_i \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{M_i D} - 1) \quad (6.4)$$

$\Delta\chi_{\parallel}^d$ und $\Delta\chi_{\perp}^d$ sind die Komponenten der diamagnetischen Suszeptibilität einer Domäne d senkrecht und parallel zur Achse D des Direktors. Als N_i bezeichnet man die Anzahl der Moleküle der Art i. $\theta_{M_i D}$ ist der Winkel zwischen der Längsachse eines Moleküls und der Direktorachse. Bei lamellaren Phasen ist $\theta_{M_i D}$ üblicherweise Null, bei hexagonalen Phasen 90° (Siehe Abbildung 6.18).

Der Beitrag der freien Energie einer einzelnen Domäne aus Aggregaten, der die Orientierung beeinflusst, hängt von $\Delta\chi^d$ und dem Winkel θ_{DL} zwischen

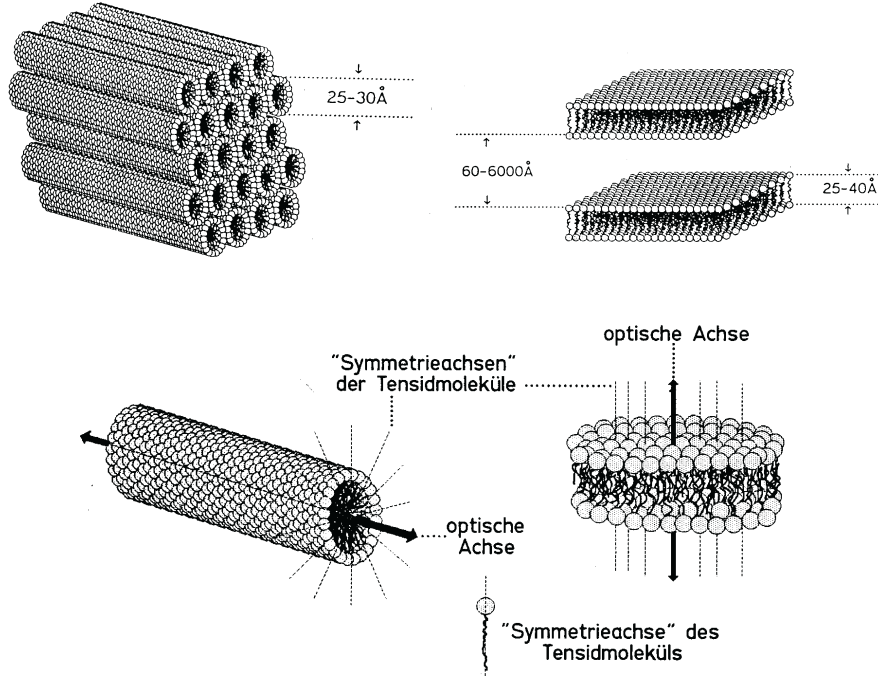


Abbildung 6.18: Orientierung der optischen Achsen (Direktoren) einer hexagonalen (links) und einer lamellaren Phase (rechts) zur Längsachse der Tensidmoleküle.

der Direktorachse D der Aggregate und dem Magnetfeld B_0 ab [88]:

$$G^{align} = -\frac{1}{3}\Delta\chi^d B_0^2 \frac{1}{2}(3\cos^2\theta_{DL} - 1) \quad (6.5)$$

D.h. für eine Domäne mit $\Delta\chi^d > 0$ verringert sich der Wert der freien Energie, wenn der Direktor D der Domäne parallel zur Feldrichtung L verläuft ($\theta_{DL} = 0^\circ$, $D \parallel L$). Sie wird sich daher mit ihrem Direktor parallel zum Magnetfeld ausrichten. Gilt für eine Domäne $\Delta\chi^d < 0$, wird der Wert der freien Energie G^{align} für $\theta_{DL} = 90^\circ$ ($D \perp L$) kleiner. Hier werden sich die Direktoren bevorzugt senkrecht zum Magnetfeld orientieren.

Es ist praktisch unmöglich, daß alle Domänen in einem Flüssigkristall eine perfekte Orientierung erreichen, bei der alle Direktoren D entweder genau parallel ($\Delta\chi^d > 0$) oder senkrecht ($\Delta\chi^d < 0$) zum Magnetfeld stehen. Um auszudrücken, dass der Winkel θ_{DL} im Mittel 90° bzw. 0° ist, verwendet man die Schreibweise in Klammern $\langle\theta_{DL}\rangle = 0^\circ$ und $\langle\theta_{DL}\rangle = 90^\circ$ bzw. $\langle\theta_{DL}\rangle \parallel L$

oder $\langle \theta_{DL} \rangle \perp L$. Neben der thermisch bedingten Unordnung, die durch Brown'sche Molekularbewegungen hervorgerufen wird, gibt es weitere viskose und/oder elastische Kräfte, die den orientierenden Kräften des Magnetfeldes entgegen wirken können. Von der Stärke des Magnetfeldes und den viskosen und/oder elastischen Kräften hängt es ab, ob eine makroskopische Orientierung auftritt oder nicht. Das Verhältnis dieser Kräfte bestimmt außerdem auch die Geschwindigkeit des Orientierungsprozesses. Aufgrund der hohen Viskosität und Elastizität von flüssigkristallinen Phasen, im Speziellen solcher mit hohen Tensidkonzentrationen, ist es oft, selbst bei sehr hohen Magnetfeldstärken, sehr schwer oder sogar unmöglich eine Orientierung durch das Magnetfeld in einer akzeptablen Zeit zu erreichen. Eine gängige Methode, um solche Phasen makroskopisch zu orientieren, ist die Probe über die Temperatur zu erhitzen, bei der ein Phasenübergang von einer anisotropen zu einer isotropen Phase stattfindet. Anschließendes langsames Abkühlen der Probe im Magnetfeld unter diese Übergangstemperatur, bei der die viskoelastischen Kräfte reduziert sind, führt zu einer einheitlich ausgerichteten Phase. Dieser Weg ist natürlich auf solche Systeme beschränkt, bei denen Phasenübergänge durch Temperaturänderungen erfolgen. Dadurch kommt nur eine begrenzte Anzahl von Systemen in Frage. Eine neue Methode orientierte Phasen zu erhalten, die wir in unseren Experimenten ausgenutzt haben, basiert auf dem Prinzip Phasenübergänge im Magnetfeld ablaufen zu lassen, die durch eine chemische Reaktion hervorgerufen werden. Durch diesen Weg der Phasenpräparation können zahlreiche neue Systeme durch ein Magnetfeld makroskopisch orientiert werden.

Das im 2H - NMR gemessene Dublett beweist eindeutig, dass eine orientierte lamellare Phase vorliegt. Daraus ergibt sich folgende Fragestellung: Wie sind die Direktoren der lamellaren Phase zum Magnetfeld ausgerichtet? Auf Gleichung 6.6

$$\Delta\nu_{singleDomain}^{LC} = |2\bar{\delta}\frac{1}{2}(3\cos^2\theta_{DL} - 1)| \quad (6.6)$$

basierend, zeigen die 2H - Quadrupolaufspaltungen (12000 Hz für 100 mM $C_{14}DMAO$, 240 mM Hexanol, 10 mM $HCOOCH_3$ (α - C deuteriertes He-

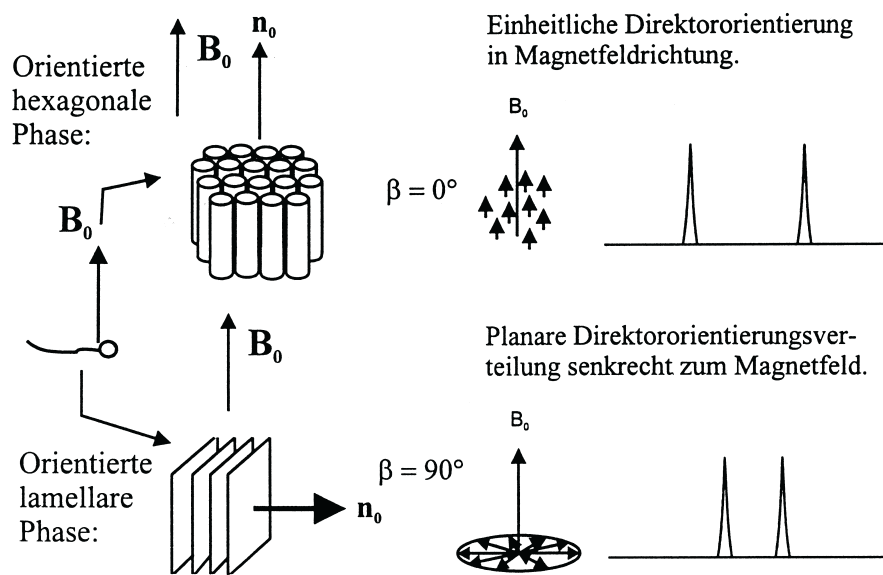


Abbildung 6.19: Planare Verteilung der Direktoren der lamellaren Domänen in der Ebene senkrecht zum angelegten Feld (unten) und parallele Orientierung der Direktoren der hexagonalen Phase zum äußeren Magnetfeld (oben)

xanol) bzw. 395 Hz für 900 mM $C_{14}DMAO$, 1850 mM Hexanol, 90 mM $HCOOCH_3$ (D_2O)) eine Orientierung des Direktors der lamellaren Phase senkrecht zum 9.3 Tesla starken Magnetfeld, d.h. $\langle D \rangle \perp L$ oder $\langle \theta_{DL} \rangle = 90^\circ$. Wie Abbildung 6.19 (unten) schematisch zeigt, liegt in unserem speziellen Fall eine planare Verteilung der Direktoren der lamellaren Domänen in der Ebene senkrecht zum angelegten Feld vor. Diese Schlussfolgerung kann durch ein einfaches Experiment untermauert werden. Verwendet man ein Spektrometer herkömmlicher Bauart, wie in Abbildung 6.20 gezeigt, gibt es eine Möglichkeit zu unterscheiden, ob die Direktoren der lamellaren Domänen senkrecht zum Magnetfeld und parallel zur Längsachse des NMR - Röhrchens angeordnet sind oder ob eine planare Verteilung der Direktoren innerhalb einer Ebene senkrecht zum Magnetfeld vorliegt. Dreht man eine Probe, bei der die Direktoren senkrecht zum äußeren Magnetfeld und parallel zum NMR - Röhrchen angeordnet sind, um 90° um die Längsachse (x - Achse)

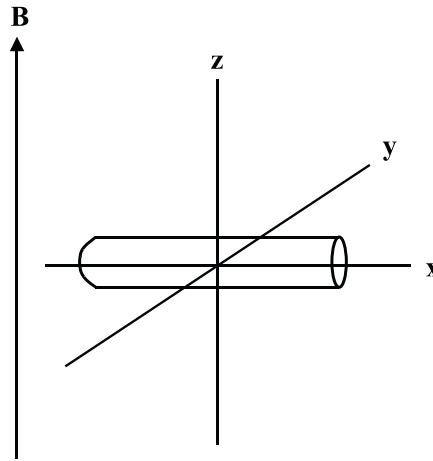


Abbildung 6.20: Anordnung des NMR - Röhrchens im Spektrometer

des NMR - Röhrchens, ändert sich die Quadrupolaufspaltung nicht. Dreht man jedoch das NMR - Röhrchen einer Probe, bei der die Direktoren in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld liegen, um den Winkel von 90° um seine x-Achse, erhält man das in der Abbildung 6.21 abgebildete zweidimensionale Pulverspektrum (rechtes Spektrum).

Das Orientierungsverhalten kann auch anhand der diamagnetischen Suszeptibilitäten der die Phase aufbauenden Verbindungen erklärt werden. Da die winkelabhängige freie Energie $G^{align} < 0$ ist und die gesamte diamagnetische Suszeptibilität der Domänen der Mesophase $\Delta\chi^d < 0$ ist, muß $\langle\theta_{DL}\rangle = 90^\circ$ sein. $\Delta\chi^d$ ist < 0 , weil die die Phase aufbauenden Aminoxid - und Hexanolmoleküle negative Suszeptibilitäten aufweisen ($\Delta\chi^m < 0$)[89, 90]. Da die Längsachsen der $C_{14}DMAO$ - und Hexanolmoleküle parallel zum Direktor der lamellaren Phase verlaufen, wird der Term $\langle 3 \cos^2 \theta_{MD} - 1 \rangle_D$ in Gleichung 6.4 positiv. Deshalb müssen die molekulare diamagnetische Suszeptibilität und die diamagnetische Suszeptibilität der Domänen ein gleiches Vorzeichen haben, in diesem Fall ein negatives, um die thermodynamische Bedingung $G^{align} < 0$ zu erfüllen [91].

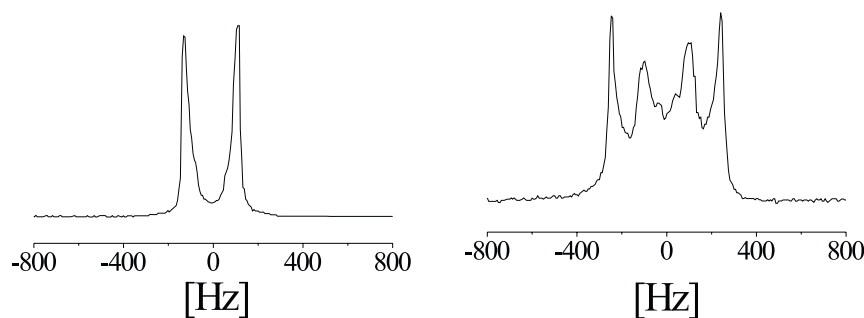


Abbildung 6.21: Dublett einer orientierten lamellaren Phase aus 600 mM C_{14} DMAO, 1250 mM Hexanol, 60 mM $HCOOCH_3$ mit D_2O als Sonde (links). Die Direktoren der lamellaren Domänen sind planar in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld angeordnet. Dreht man das NMR - Röhrchen einer lamellaren Phase, bei der die Direktoren planar in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld angeordnet sind um den Winkel von 90° um seine Längsachse, erhält man ein zweidimensionales Pulverspektrum (rechts).

6.3.6 Hydratationseffekte

Die Quadrupolaufspaltung von deuteriertem Wasser ist ein geeigneter experimenteller Parameter, um Informationen über die Hydratation in flüssigkristallinen Phasen zu gewinnen. Aus diesem Grund wurden die 2H - Quadrupolaufspaltungen in dem lamellaren System C_{14} DMAO, Hexanol und Wasser näher untersucht.

Es ist sinnvoll anzunehmen, dass Wassermoleküle in zwei verschiedenen Zuständen vorliegen, nämlich als gebundenes und freies Wasser. Unter gebundenem Wasser versteht man D_2O - Moleküle, die in Wechselwirkung mit der Aggregatoberfläche treten, d.h. beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen mit den Dimethylaminoxidgruppen eingehen. Als freies Wasser bezeichnet man die Wassermoleküle, die von den Doppelschichten der lamellaren Phase unbeeinflusst bleiben. Der Austausch zwischen beiden Zuständen verläuft nach NMR - Zeitskala schnell. Daher kann die Quadrupolaufspaltung als ein Mittelwert der Quadrupolaufspaltungen von gebundenem und freiem Wasser

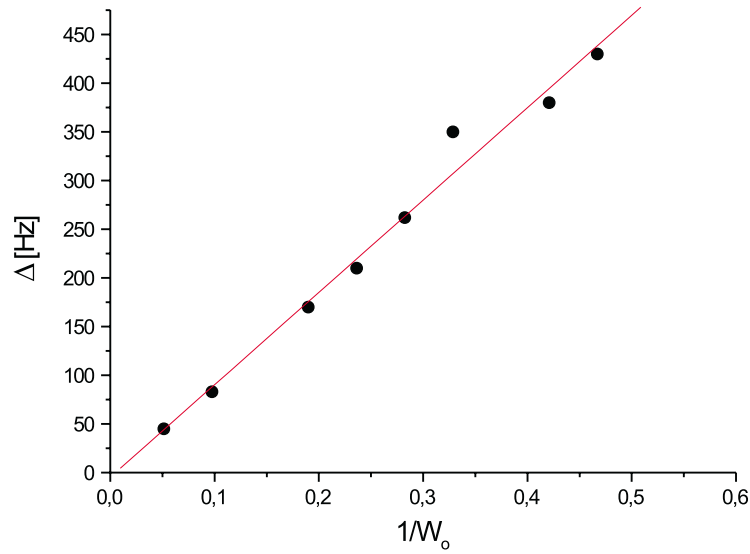


Abbildung 6.22: Deuteronenquadrupolaufspaltung von D_2O in der lamellaren Phase in Abhängigkeit von der Funktion $\frac{1}{W_o}$ bei 298 K.

betrachtet werden. Die Quadrupolaufspaltung Δ ist somit gegeben als :

$$\Delta = | p_f \Delta_f + p_b \Delta_b | \quad (6.7)$$

wobei p_f und p_b die Anteile der Wassermoleküle im freien und gebundenem Zustand sind. Gleichung 6.7 kann umgeformt werden zu :

$$\Delta = | \Delta_f + n(X_a/X_w)(\Delta_b - \Delta_f) | \quad (6.8)$$

n ist die durchschnittliche Hydrationszahl und X_a und X_w sind die molaren Anteile von Amphiphil und Wasser.

Unter der Annahme, dass durch zusätzlich zugegebenes Wasser ab einem bestimmten Punkt nur noch der Anteil des freien Wassers ansteigt, sollte eine Auftragung von Δ gegen die molaren Anteile von Amphiphil zu Wasser eine Gerade ergeben mit der Steigung $n(\Delta_b - \Delta_f)$ und dem Achsenabschnitt Δ_f (siehe Abbildung 6.22). Δ ist der Abstand zwischen den senkrechten Komponenten des Pake - Spektrums. Die Messpunkte wurden durch eine Gerade

angefittet. W_o ist die Konzentration an $[D_2O]$ dividiert durch die Summe der Konzentrationen von Tensid und Kotensid $[C_{14}DMAO + \text{Hexanol}]$.

Da $\Delta_f \sim 0$ ist, wird $n(\Delta_b - \Delta_f)$ zu $n \Delta_b = n (v_Q S)_b = n \frac{3}{4} 220000 \text{ S} = 948.67 \text{ [Hz]}$ mit $v_Q = \frac{3}{4} \frac{e^2 q Q}{h}$ und $\frac{e^2 q Q}{h} (H_2O, \text{fl.}) \approx 220 \text{ kHz}$. Daraus folgt $n \text{ S} = 0.00575$. Das Produkt aus der durchschnittlichen Hydratationszahl und dem Ordnungsparameter S beträgt also 0.00575. Da der Ordnungsparameter bei 298 K 0.0028 beträgt, erhält man eine Hydratationszahl n von 2. [92],[93],[94],[95].

6.3.7 Scherung der lamellaren Phase

Vesikelspektren mit α C -deutერიertem Hexanol als Sonde

Die durch Protonierung der L_3 -Phase des Systems $C_{14}DMAO$, $n - \text{Hexanol}$, H_2O und $HCOOCH_3$ erzeugte lamellare Phase wurde mit den Schergeschwindigkeiten $\gamma' = 1 \text{ s}^{-1}$, 10 s^{-1} , 30 s^{-1} , 50 s^{-1} , 100 s^{-1} zwei Stunden und 30 Minuten lang geschert. Durch die Scherung wird eine Vesikelphase erzeugt (siehe Abbildung 6.23). Sobald das Plateau bei erhöhter Viskosität erreicht wird, ist die lamellare Phase vollständig in eine Vesikelphase übergegangen. Von den unterschiedlich gescherten Proben wurden 2H - NMR - Spektren gemessen. Dazu wurde eine Solidechopulsfolge verwendet. Die Pulslänge betrug $2.7 \mu\text{s}$. Der Abstand der 90° Pulse war $40 \mu\text{s}$. Die Spektren bestehen nur noch aus einem einzigen zentralen Peak, der am Boden einen verbreiterten Sockel aufweist (siehe Abbildung 6.24). Je höher die angelegte Schergeschwindigkeit ist, desto schmaler ist der Peak und desto schwächer ist der Sockel ausgeprägt. Das Spektrum einer Probe, die mit einer Schergeschwindigkeit von $\gamma' = 1 \text{ s}^{-1}$ geschert wurde, zeigt beispielsweise einen Peak, der am Boden noch in zwei Stufen ausläuft. Bei einer höheren Scherraten von $\gamma' = 100 \text{ s}^{-1}$ erkennt man dagegen nur noch eine einzelne verbreiterte Stufe. Insgesamt ist der Peak dünner (siehe Abbildung 6.25). Eine Erklärung für die Unterschiede in den Spektren könnten die verschiedenen Vesikelgrößen der unterschiedlich gescherten Proben sein. Proben, die mit einer Schergeschwindigkeit von $\gamma' =$

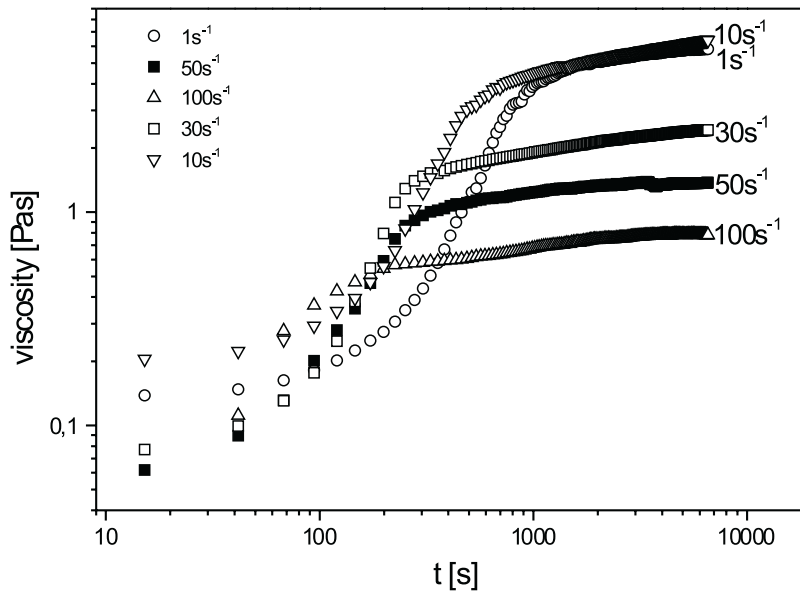


Abbildung 6.23: Rheogramm einer Probe aus 200 mM C_{14} DMAO, 450 mM Hexanol, 20 mM $HCOOCH_3$, Wasser nach der Hydrolysereaktion bei unterschiedlichen Schergradienten. Die Kurven veranschaulichen den Verlauf der Viskosität der Proben.

1 s^{-1} geschert wurden, weisen sehr große Vesikel auf, da der Vesikeldurchmesser $D_V \simeq \frac{1}{\sqrt{\text{Scherrate}}}$ ist. Diese Proben ergeben Spektren mit breiten Signalen. Bei höheren Scherraten liegen, wie FF - TEM Aufnahmen zeigen, multilamellare Vesikel (MLV) mit kleineren Radien vor [96]. Diese Proben zeigen dann verschmälerte Linien in den 2H - NMR - Spektren. Die Linienbreite ist sehr stark mit der Viskosität verknüpft. Es ist allgemein bekannt, dass Vesikelpuben eine höhere Viskosität als Proben lamellarer Phasen aufweisen. Die Viskosität der Vesikelpuben hängt zudem sehr stark von der Scherrate ab. Je höher die Scherrate ist, desto kleiner ist der Wert für die Viskosität, weil mit zunehmender Scherrate Vesikelschalen abgebaut werden und Phasen mit einheitlicheren kleineren Vesikeln entstehen, die allgemein eine niedrigere Viskosität aufweisen. Man stellt fest, dass der Peak im 2H - NMR - Spektrum umso schmaler ist, je höher die Scherrate und je niedriger viskos die

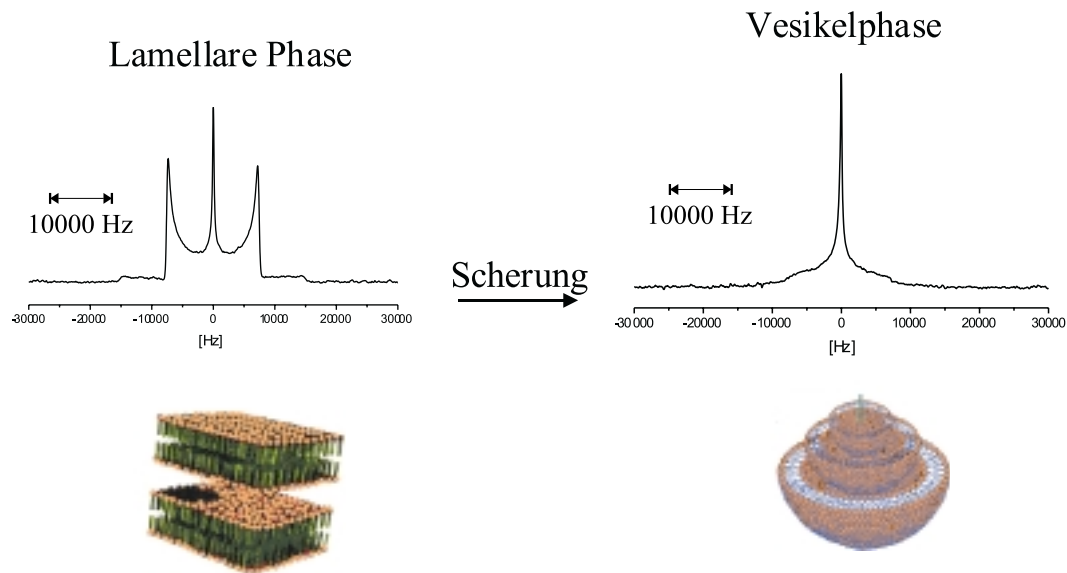


Abbildung 6.24: Bildung der Vesikelpphase durch Scherung aus der lamellaren Phase und dazugehörige ^2H - NMR - Spektren. 200 mM C_{14}DMAO , 450 mM Hexanol (α C -deutert), 20 mM HCOOCH_3 , $\gamma' = 50 \text{ s}^{-1}$.

Vesikelprobe ist.

Temperaturabhängigkeit

Um den Einfluss der Temperatur auf die Vesikelspektren zu klären, wurden von einer Vesikelpphase ^2H - NMR - Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen (siehe Abbildung 6.26). Eine Temperaturniedrigung führt, wie auch schon bei der lamellaren Phase, zu verbreiterten Spektren. Schon bei einer Temperaturniedrigung von 5 K flacht der Sockel ab und wird erkennbar breiter. Ursache dafür sind die bei niedrigeren Temperaturen langsamer ablaufenden Bewegungsprozesse. Dass die Verbreiterung der Spektren bei tieferen Temperaturen auch wirklich auf langsamere Rotationen und Translationsbewegungen der Sondenmoleküle zurückzuführen ist, untermauert die erneute Messung einer Vesikelprobe bei 300 K nach der Abkühlung der Probe von 300 K auf 295 K. Die 300 K - Spektren vor und nach der Abkühlung sind vollkommen identisch. Das beweist eindeutig, dass veränderte

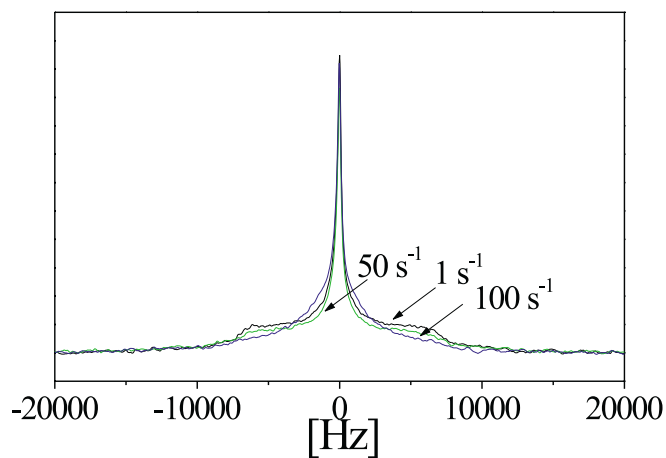


Abbildung 6.25: ^2H - NMR - Spektren von Vesikelpuben, die mit unterschiedlichen Schergradienten hergestellt wurden. 200 mM C_{14}DMAO , 450 mM Hexanol (α C -deutert), 20 mM HCOOCH_3 .

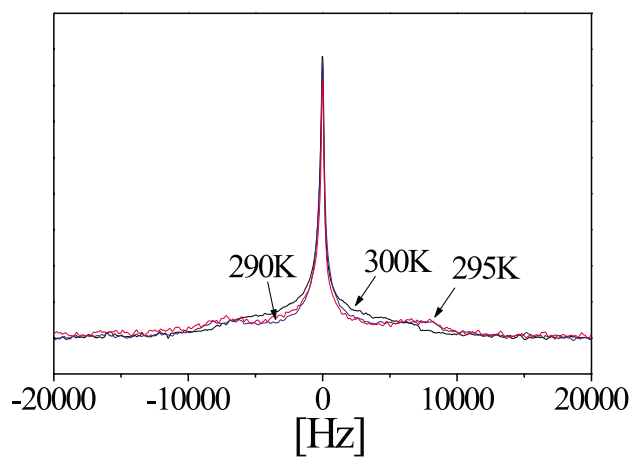


Abbildung 6.26: ^2H - NMR Spektren von Vesikelpuben, bei unterschiedlichen Temperaturen. 200 mM C_{14}DMAO , 450 mM Hexanol (α C -deutert), 20 mM HCOOCH_3 , $\gamma' = 50 \text{ s}^{-1}$

Bewegungsprozesse für die breiteren Spektren verantwortlich sind.

Vesikelspektren mit D_2O als Sonde

Wählt man D_2O als Sonde, erhält man Vesikel - Spektren, die nur noch eine Breite von 1000 Hz haben. Die Spektrenbreite lässt sich durch die Verhältnisse des Wassers in der Vesikelphase erklären. Das Wasser ist im Gegensatz zum Hexanol nicht in die Doppelschichten der Vesikelschalen eingebaut. Es befindet sich vielmehr in den Zwischenräumen der Vesikelschalen und dockt nur an die Bilayerstruktur an. Die starken Translations - und Rotationsbewegungen des Wassers führen schließlich dazu, dass man Spektren mit Spektrenbreiten von nur 1000 Hz erhält. Charakteristisch für das Vesikelspektrum mit D_2O als Sonde ist, wie bei den Spektren mit deuteriertem Hexanol, der verbreiterte Sockel. Das Spektrum lässt sich auch in diesem Fall durch eine Überlagerung von mehreren Pake - Spektren erklären, die aus den verschiedenen Restanisotropien der deuterierten Wassermoleküle der einzelnen Vesikelschalen resultieren. Multilamellare Vesikel bestehen aus mehreren lamellaren Doppelschichten. Entlang dieser lamellaren Doppelschichten bewegen sich die einzelnen Wassermoleküle (Translationsbewegungen auf den Vesikelschalen). Zusätzlich rotiert jedes Wassermolekül noch um seine C_2 - Achse (Rotationsbewegungen). Bei der Diskussion ist zu berücksichtigen, ob und in welchem Ausmaß die Wassermoleküle die Dynamik der Membrandoppelschichten, an die sie andocken mitmachen. Desweiteren müssen die Bewegungen der Vesikel selber beachtet werden. Bei sehr großen Vesikeln kann man diese Bewegungen allerdings vernachlässigen, da sie für die NMR - Zeitskala zu langsam sind. Für die weiteren Betrachtungen werden deswegen nur die Bewegungen der Wassermoleküle einbezogen. Die Bewegungen eines Wassermoleküls auf einer äußeren Vesikelschale sind so langsam, dass eine Restanisotropie in Form eines Pake - Spektrums gemessen werden kann. Nimmt man an, dass sich ein D_2O - Molekül auf allen Vesikelschalen gleich schnell bewegt (konstanter Translationskoeffizient), erhält man für verschieden große Vesikelschalen unterschiedliche Restanisotropien und damit Spektren mit unterschiedlichen

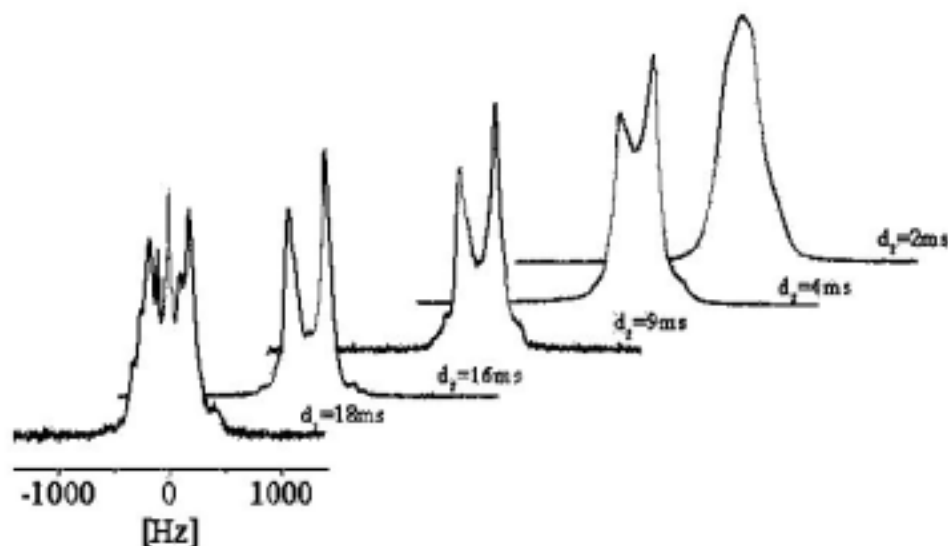


Abbildung 6.27: ^2H - NMR - Spektren einer Vesikelprobe, bei unterschiedlichen Pulsabständen. 900 mM C_{14}DMAO / 1850 mM Hexanol / 90 mM HCOOCH_3 mit D_2O als Sonde, $\gamma' = 50 \text{ s}^{-1}$

Aufspaltungen. Denn bei großen Vesikelschalen hat sich das D_2O - Molekül innerhalb der Messzeit nur auf einem Teil der Vesikelschale entlang bewegt, während es bei kleinen Vesikelschalen schon die gesamte Vesikelschale umlaufen hat. Für die kleinste innerste Schale erhält man nur noch einen isotropen Peak. Das gemessene Spektrum resultiert schließlich aus der Überlagerung der Spektren aller Vesikelschalen. Variiert man den Pulsabstand im Solid Echo, kann man diese Spektren auflösen. Die folgenden Messungen zeigen, dass es zu einer Aufspaltung des zentralen Peaks kommt, wenn man die Zeit zwischen den beiden 90° Pulsen verlängert. Die ^2H - NMR - Spektren der Abbildung 6.27 legen dies dar. Eine Verlängerung der Pulsabstände auf 2 ms führt zunächst zu einer Verbreiterung des zentralen Peaks. Bei einer weiteren Pulsabstandsverlängerung auf 4 ms spaltet der Peak schließlich auf. An den Seiten des Spektrums werden Schultern sichtbar. Diese Stufen verstärken sich bei einer weiteren Pulsabstandsverlängerung auf 9 ms. Zusätzlich

wird die Aufspaltung des zentralen Signals deutlicher. Bei 16 ms Pulsabstand taucht ein schwacher zentraler Peak auf, der bei einem Pulsabstand von 18 ms sehr stark ausgeprägt ist. Zusätzlich erkennt man, dass das Spektrum nun in mehrere Signale aufgespalten ist. Alle Spektren wurden mit einer Solid Echo Pulsfolge aufgenommen. Die Länge der 90° Pulse betrug $2.4 \mu\text{s}$.

6.4 Hexagonale Phase des Systems C_{14}DMAO , H_2O und HCOOMe

C_{14}DMAO - Moleküle liegen in wässriger Lösung entweder in nichtionischer oder kationischer (protonierter) Form vor. Beide Zustandsformen sind in Wasser gut löslich und oberflächenaktiv. Deshalb ändern sich die oberflächenaktiven Eigenschaften auch dramatisch mit dem pH - Wert der Lösung. C_{14}DMAO bildet oberhalb seiner cmc kugelförmige Mizellen, bei noch höheren Konzentrationen gehen diese kugelförmigen Aggregate in Stäbchenmizellen über. Da die Basizität der Oxidgruppe von C_{14}DMAO sehr schwach ist, liegen in wässriger Lösung nur sehr wenige Moleküle in protonierter Form vor. Sowohl $\text{C}_{14}\text{DMAOH}^+$ als auch C_{14}DMAO zeigen attraktive Wechselwirkungen in mizellaren Aggregaten, da beide Wasserstoffbrücken bilden. In das Gebiet der hexagonalen Phase von C_{14}DMAO gelangt man, wenn man eine hochkonzentrierte (30 Gewichtsprozent) C_{14}DMAO - Lösung protoniert (90 – 100%). Die Protonierung kann, wie im Falle der lamellaren Phase, über eine chemische Reaktion erfolgen, z.B. über die Hydrolyse von HCOOCH_3 . Die entstehende Ameisensäure protoniert dann die C_{14}DMAO - Moleküle. Mit fortschreitender Reaktion werden die intermizellaren Wechselwirkungskräfte so groß, dass ein Übergang zu einer hexagonalen Packung der langen Stäbchen eintritt (siehe Abbildungen 6.28 und 6.29). Es findet also ein Phasenübergang von einer isotropen L_1 -Phase zu einer hexagonalen Phase statt. Der Phasenübergang macht sich stark bemerkbar. Zum einen erhöht sich die Viskosität der Phase erheblich. Zum anderen erkennt man die Phasenumwandlung von der optisch isotropen Stäbchenphase in die optisch anisotrope

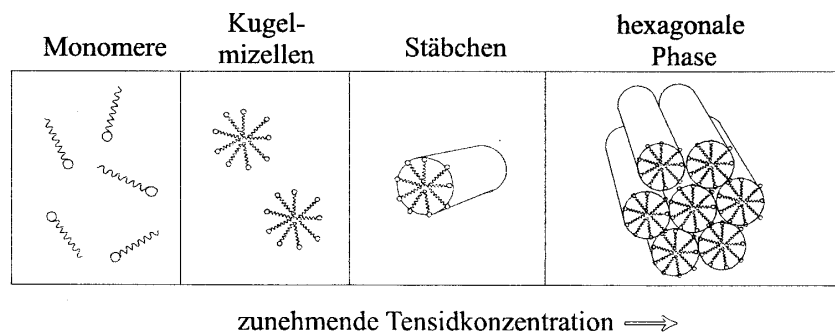


Abbildung 6.28: Phasenübergang von einer isotropen L_1 – Phase zu einer hexagonalen Phase.

hexagonale Phase durch die entstehende Doppelbrechung.

Abbildung 6.29 zeigt das Existenzgebiet der hexagonalen Phase in Abhängigkeit von der Konzentration und dem Protonierungsgrad.

Polarisationsmikroskopische Aufnahmen weisen die für eine hexagonale Phase typische Fächerstruktur auf (siehe Abbildung 6.30). Hexagonale Phasen besitzen bezüglich der Schwerpunkte ihrer Aggregate eine zweidimensionale Ordnung. Zusätzlich besteht noch eine Richtungsordnung, da die Phasen aus anisometrischen Mizellen aufgebaut sind. Aufgrund dieser Vorzugsrichtung verhalten sich hexagonale Phasen optisch anisotrop. Zwischen gekreuzten Polfiltern zeigen sie eine starke Doppelbrechung. Dadurch kann der Verlauf der Umwandlung durch gekreuzte Polfilter beobachtet werden. Die Umwandlung von der isotropen L_1 -Phase zur hexagonalen Phase verläuft über 24 h. Dadurch besteht die Möglichkeit, die hexagonale Phase während ihrer Entstehung den orientierenden Kräften eines äußeren Magnetfeldes auszusetzen, um eine einheitlich ausgerichtete hexagonale Phasen herzustellen.

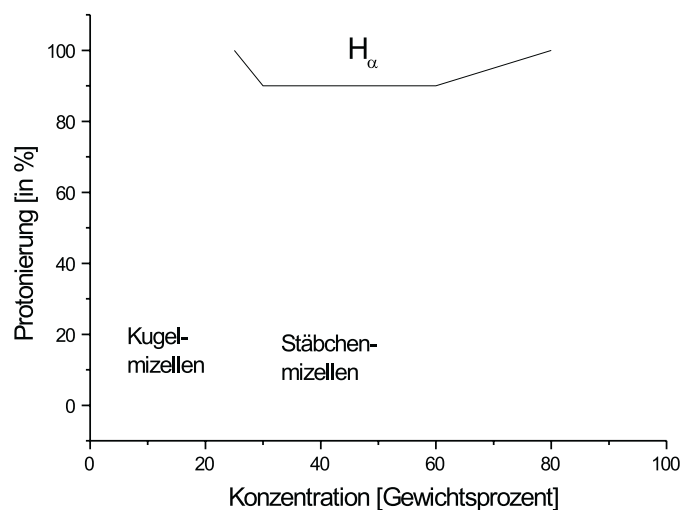


Abbildung 6.29: Existenzgebiet der hexagonalen Phase in Abhängigkeit von der Konzentration und dem Protonierungsgrad.

6.4.1 Orientierungsprozess und Phasenübergang von der L_1 - zur H_α - Phase

Alle 2H - NMR - Spektren der hexagonalen Phase wurden mit einer Solid Echo Pulsfolge aufgenommen. Die Länge der 90° Pulse betrug $2.4 \mu s$. Der Pulsabstand zwischen beiden 90° Pulsen war $50 \mu s$. Als Sonde wurde D_2O verwendet. Wie im Falle der lamellaren Phase haben auch hier Rotations- und Translationsbewegungen des D_2O einen starken Einfluß auf die 2H - NMR - Spektren. Die Bewegungen des D_2O führen deswegen zu stark reduzierten Quadrupolaufspaltungen, was sich in sehr schmalen Spektren bemerkbar macht. Um eine hexagonale Phase zu orientieren, startet man mit einer hochkonzentrierten L_1 - Phase aus $C_{14}DMAO$. Im 2H - NMR - Spektrum erhält man für diese Phase einen isotropen Peak, da alle deuterierten D_2O - Moleküle isotrop verteilt sind (siehe Abbildung 6.31). Gibt man zu dieser Phase aus Stäbchenmizellen Ameisensäuremethylester zu und lässt die Hydrolyse des Esters und die anschließende Protonierung des Aminoxids durch

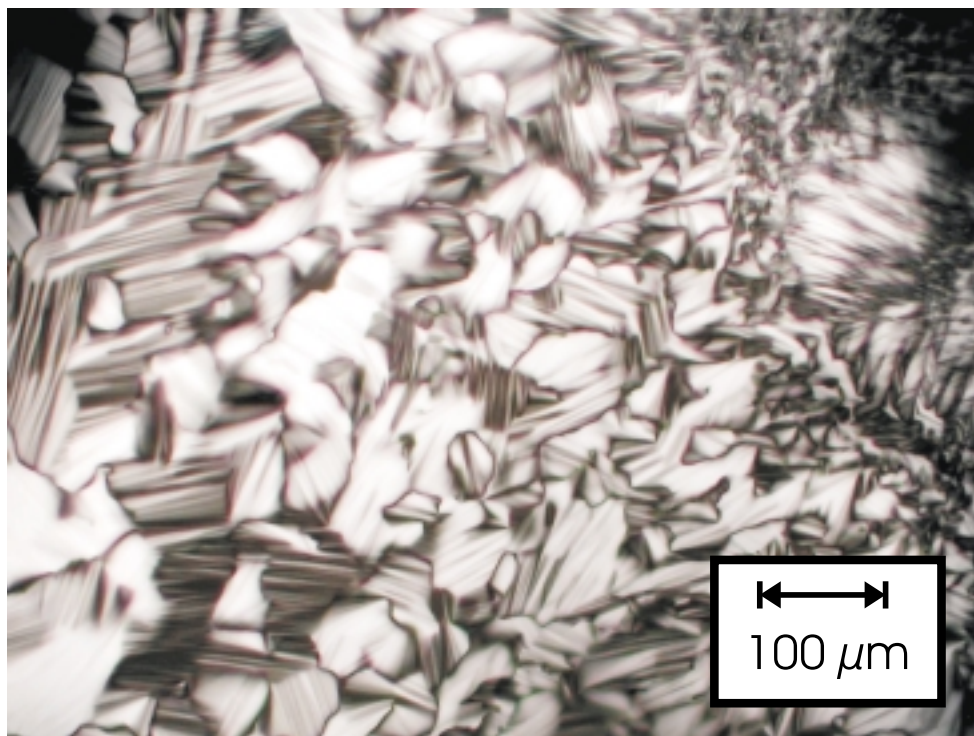


Abbildung 6.30: *Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der hexagonalen Phase*

die entstehende Ameisensäure unter dem Einfluss eines starken Magnetfeldes ablaufen, kann man eine makroskopisch orientierte hexagonale Phase herstellen. Die einheitliche Orientierung zeigt sich im 2H - NMR - Spektrum durch ein scharfes Dublett (siehe Abbildung 6.32). Präpariert man die hexagonale Phase ohne Einfluss eines äußeren Magnetfeldes, erhält man eine Phase bei der die Direktoren statistisch verteilt sind. Im 2H - NMR Spektrum erkennt man ein Pake - Spektrum, das aus der Überlagerung einer Verteilung von Linienpaaren resultiert (siehe Abbildung 6.33). Die Direktoren einer solchen hexagonalen Phase können auch nachträglich nicht durch ein Magnetfeld ausgerichtet werden, selbst wenn man die Probe mehrere Tage einem starken Magnetfeld aussetzt. Eine Ausrichtung der hexagonalen Phase ist, wie im Fall der lamellaren Phase, nur dann möglich, wenn die hexagonale Phase im Augenblick ihrer Entstehung einem starken Magnetfeld ausgesetzt wird. Die orientierenden Kräfte dieses äußeren Magnetfeldes

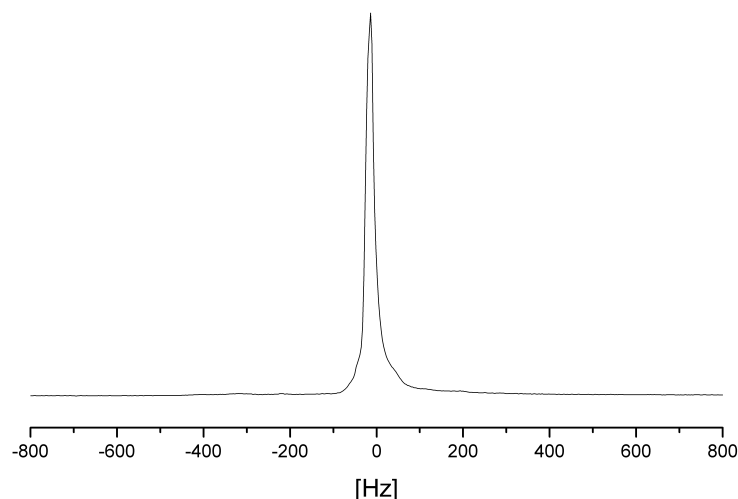


Abbildung 6.31: *Isotrope L_1 -Phase, 30 Gew.-% C_{14}DMAO , 25 °C*

führen dazu, dass die Direktoren sofort ausgerichtet werden. Um den Übergang von der Stäbchenphase zur hexagonalen Packung der langen Stäbchen zu verfolgen, wurden in Zeitabständen von 4.4 min ^2H - NMR - Spektren gemessen. Abbildung 6.34 zeigt eine Auswahl von ^2H - NMR - Spektren, die den Übergang von der Stäbchenphase zur hexagonalen Phase veranschaulichen. Es wurde eine Probe mit 30 Gewichtsprozent C_{14}DMAO verwendet, die mit soviel HCOOMe versetzt wurde, dass das eingesetzte Aminoxid zu 90 % durch die entstehende Ameisensäure protoniert wurde. Zu Beginn liegt eine isotrope Lösung aus Stäbchenmizellen vor. Im Spektrum sieht man eine zentrale Linie ohne Quadrupolaufspaltung. Nach Zugabe von HCOOMe , fortschreitender Hydrolyse des Esters und Protonierung des Aminoxids werden die intermizellaren Wechselwirkungen so groß, dass eine hexagonale Packung der Stäbchen eintritt. Man erkennt im Spektrum ein zusätzliches Dublett. Im weiteren Verlauf der Umwandlung wächst dieses Dublett der orientierten hexagonalen Phase, während der zentrale Peak der isotropen Phase immer kleiner wird. Der mittlere Peak verschwindet schließlich vollständig. Am Ende

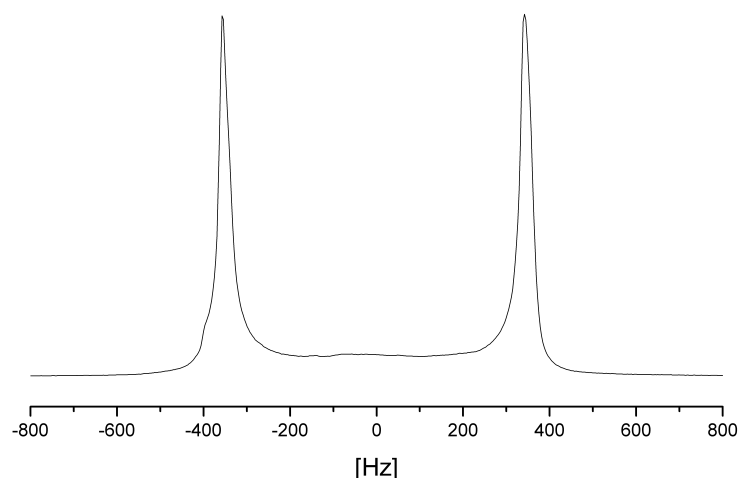


Abbildung 6.32: Dublett der orientierten hexagonalen Phase, 30 Gew.-% C₁₄DMAO, zu 90% protoniert, 25 °C

der Reaktion zeigt das ^2H - NMR - Spektrum nur noch ein scharfes Dublett. Dieses Dublett beweist, dass eine einheitlich orientierte hexagonale Phase vorliegt. Eine isotrope Phase existiert nicht mehr, sonst würde im Spektrum noch ein zusätzlicher zentraler Peak zu sehen sein. Betrachtet man auch hier die Quadrupolaufspaltung des Dubletts der entstehenden hexagonalen Phase von dem Zeitpunkt an, wo es im Spektrum auftaucht, erkennt man, dass die Quadrupolaufspaltung zuerst etwas kleiner wird und dann sprunghaft um 220 Hz ansteigt. Das Diagramm der Abbildung 6.35, bei dem die Zeit gegen die Quadrupolaufspaltung aufgetragen ist, veranschaulicht dies graphisch.

6.4.2 Orientierung der hexagonalen Phase

Die Kenntnis der molekularen diamagnetischen Suszeptibilitäten $\Delta\chi^m$ lässt Rückschlüsse auf die gesamte diamagnetische Suszeptibilität einer Domäne zu. Dadurch ist eine Vorhersage und Kontrolle des Orientierungsverhaltens

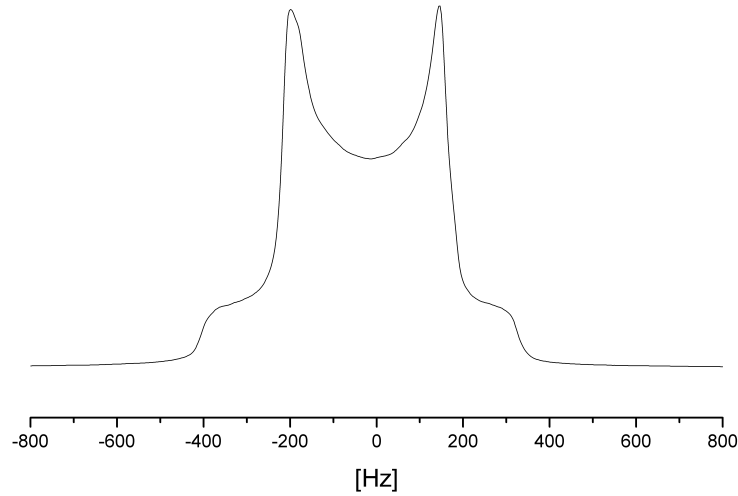


Abbildung 6.33: Pake - Spektrum einer hexagonalen Phase bei der die Direktoren statistisch verteilt sind. 30 Gew.-% C₁₄DMAO, zu 90% protoniert, 25 °C

anderer Systeme im starken Magnetfeld möglich. Verwendet man eine reine hochkonzentrierte Tensidlösung mit C₁₄DMAO - Molekülen als strukturgebende Spezies ohne organische Zusätze und protoniert die Aminoxidmoleküle, erhält man eine hexagonale Phase. Wie in Abbildung 6.18 schematisch dargestellt, führt die hexagonale Anordnung dazu, dass die Tensidmoleküle so angeordnet sind, dass die Symmetrieachse der Tensidmoleküle, also ihre Molekülachse M_i und der Direktor D der Aggregate (optische Achse) senkrecht zueinander stehen, d.h. der Winkel $\theta_{M_i D}$ beträgt 90°. Der Term $\langle 3\cos^2\theta_{MD} - 1 \rangle_D$ in der Gleichung $\Delta\chi^d = \Delta\chi_{\parallel}^d - \Delta\chi_{\perp}^d = \sum_i N_i \Delta\chi_i^m \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta_{MD} - 1 \rangle_D$ wird negativ. Folglich haben die molekulare diamagnetische Suszeptibilität $\Delta\chi^m$ der Tensidmoleküle und die diamagnetische Suszeptibilität der Domänen der hexagonalen Phase unterschiedliche Vorzeichen. Wie oben diskutiert hat das C₁₄DMAO - Molekül eine negative magnetische Suszeptibilität ($\Delta\chi^m < 0$), die hexagonalen Domänen besitzen eine gesamte diamagnetische Suszeptibilität die positiv ist. Die Wechselwirkungen der positiven diamagnetischen

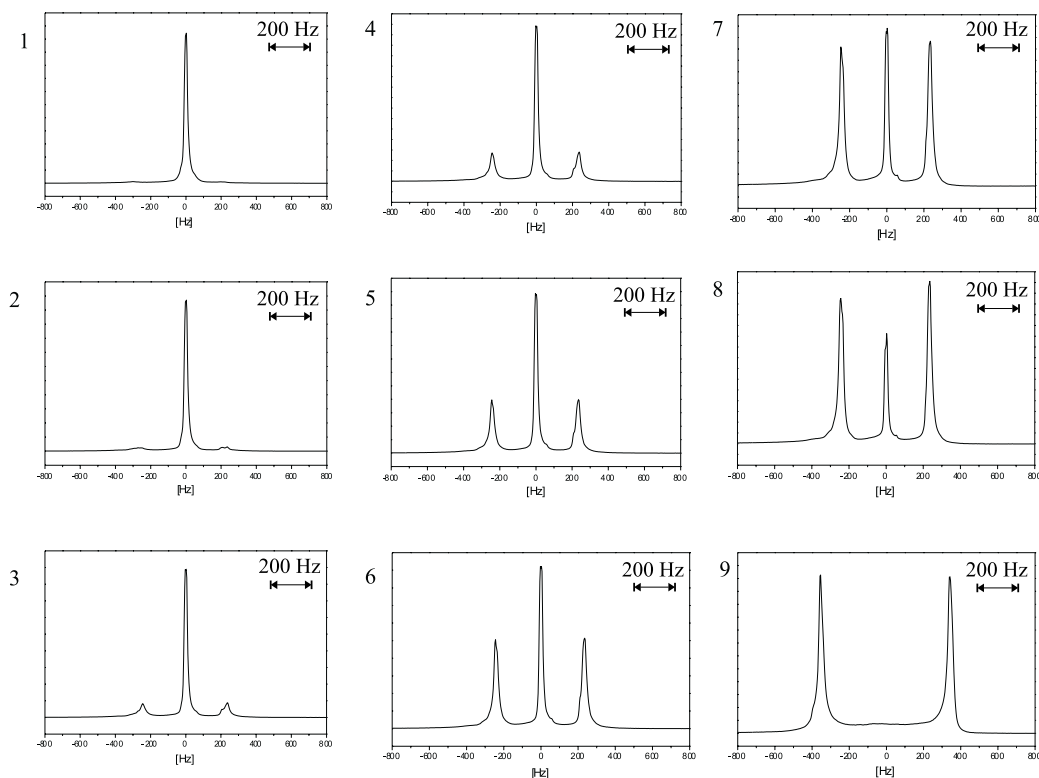


Abbildung 6.34: ^2H - NMR - Spektren, die den Übergang von der Stäbchenphase zur hexagonalen Packung der langen Stäbchen verfolgen. Die Abbildung zeigt eine Auswahl von 9 Spektren aus dem gesamten Phasenübergang und nicht die ersten neun Spektren der Messreihe. Die Spektren wurden 10 (1), 140 (2), 150 (3), 170 (4), 190 (5), 200 (6), 220 (7), 230 (8), 250 (9) min nach Zugabe des Ameisensäuremethylesters aufgenommen. 30 Gew.-% C_{14}DMAO , zu 90% protoniert, 25°C

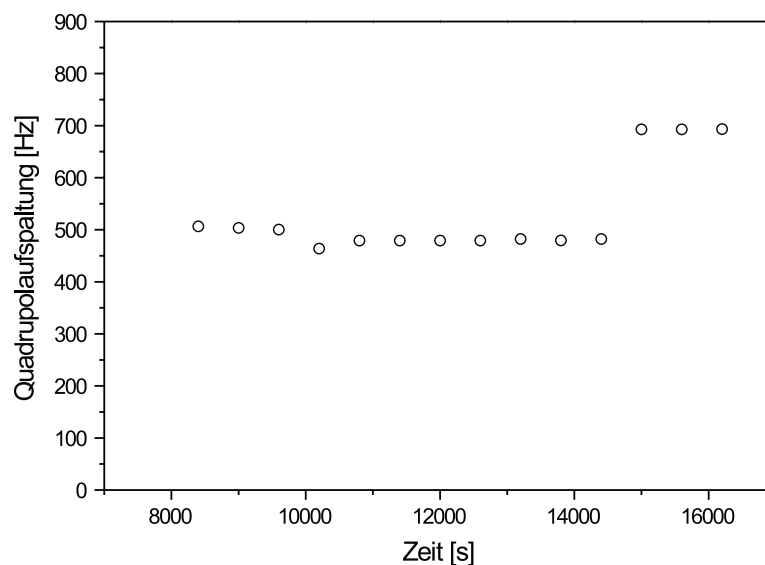


Abbildung 6.35: Veränderung der Quadrupolaufspaltung des Dubletts der hexagonalen Phase bei der Phasenumwandlung von der L_1 - Phase zur hexagonalen Phase. 30 Gew.-% C_{14} DMAO, zu 90% protoniert, 25 °C

Suszeptibilität mit dem äußeren Magnetfeld führt dazu, dass sich die Domänen der hexagonalen Phase parallel zum äußeren Magnetfeld ausrichten. In dieser orientierten Probe lagern sich die Tensidmoleküle so zu einer hexagonalen Packung zusammen, dass die Längsachsen der hexagonalen Domänen parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet werden (siehe Abbildung 6.19). Abbildung 6.36 zeigt das 2H - NMR - Spektrum einer orientierten hexagonalen Phase, bei der die Direktoren parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet wurden (links). Dreht man das NMR - Röhrchen dieser Probe um 90° um seine x - Achse, erhält man ein Spektrum mit einer halb so großen Quadrupolaufspaltung (rechts). Die Quadrupolaufspaltung ist nach der Drehung nur noch halb so groß, weil die Direktoren der Phase nun nicht mehr parallel sondern senkrecht zum Magnetfeld stehen. Zusammenfassend bestätigen die Abbildungen 6.19 und 6.36 die positive diamagnetische Suszeptibilität der

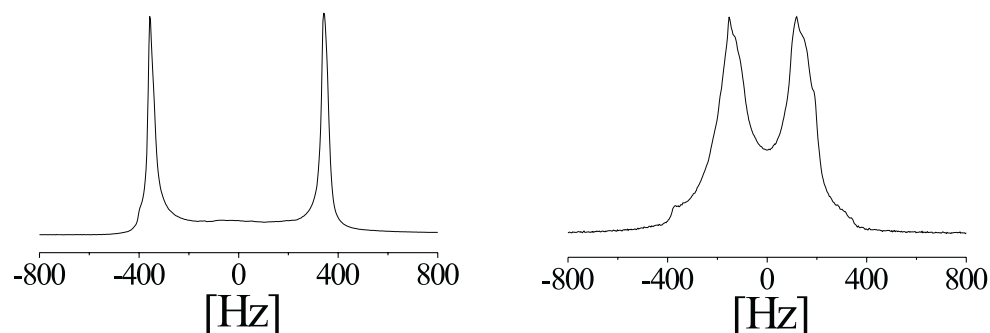


Abbildung 6.36: ^2H - NMR - Spektrum einer hexagonalen Phase, deren Direktoren parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet sind (links). Das Spektrum der orientierten hexagonalen Phase, nachdem die Probe um 90° um die Längsachse des NMR - Röhrchens gedreht wurde ist rechts zu sehen. 30 Gew.-% C_{14}DMAO , zu 90% protoniert, 25°C

Domänen und die daraus resultierende Orientierung der hexagonalen Domänen mit ihren Direktoren parallel zum äußeren Magnetfeld.

6.4.3 Winkelabhängige Aufspaltung der hexagonalen Phase

Dreht man das NMR - Röhrchen mit der orientierten hexagonalen Probe im Magnetfeld, verändert sich die Quadrupolaufspaltung des Dubletts der ausgerichteten hexagonalen Phase. Durch die Drehung wird der Winkel zwischen dem Direktor der Phase und der Magnetfeldrichtung verändert. Da die Größe der Quadrupolaufspaltung von der Orientierung der Direktoren zum Magnetfeld abhängt, verursacht eine Drehung folglich eine Veränderung der Quadrupolaufspaltung. Die Spektren der Abbildung 6.37 veranschaulichen, wie sich die Quadrupolaufspaltung verändert, nachdem die Probe um einen bestimmten Winkel im Magnetfeld gedreht wurde. Durch eine Drehung des NMR - Röhrchens kann also eindeutig nachgewiesen werden, ob es sich bei der zu untersuchenden Probe um eine hexagonale oder lamellare Phase han-

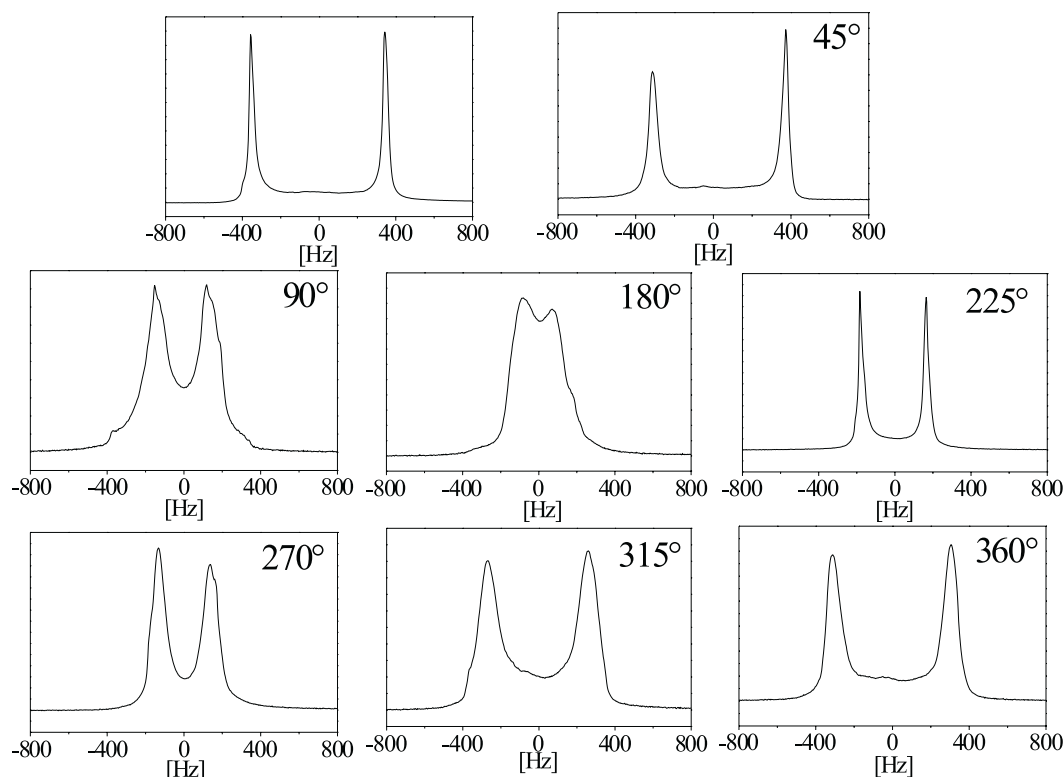


Abbildung 6.37: ^2H - NMR - Spektren der hexagonalen Phase, nachdem die Probe um bestimmte Winkel im Magnetfeld gedreht wurde. Die Quadrupolaufspaltung des Dubletts verändert sich mit der Orientierung der Direktoren zum Magnetfeld. 30 Gew.-% C_{14}DMAO , zu 90% protoniert, 25°C

delt. Zeigt die Probe ein winkelabhängiges Verhalten, wie in der Abbildung 6.37 handelt es sich ohne jeden Zweifel um eine hexagonale Phase.

6.5 Stabilität der Mesophasen

Die hohe Viskosität und Elastizität, der in diesem Abschnitt diskutierten konzentrierten lamellaren und hexagonalen Phasen führt dazu, dass die Reorientierung der flüssigkristallinen Domänen auf einer Zeitskala, die sehr viel länger als die Messzeit ist, vernachlässigbar ist. Nimmt man eine orientierte Phase aus dem Magnetfeld des NMR - Gerätes, führt dies selbst nach länge-

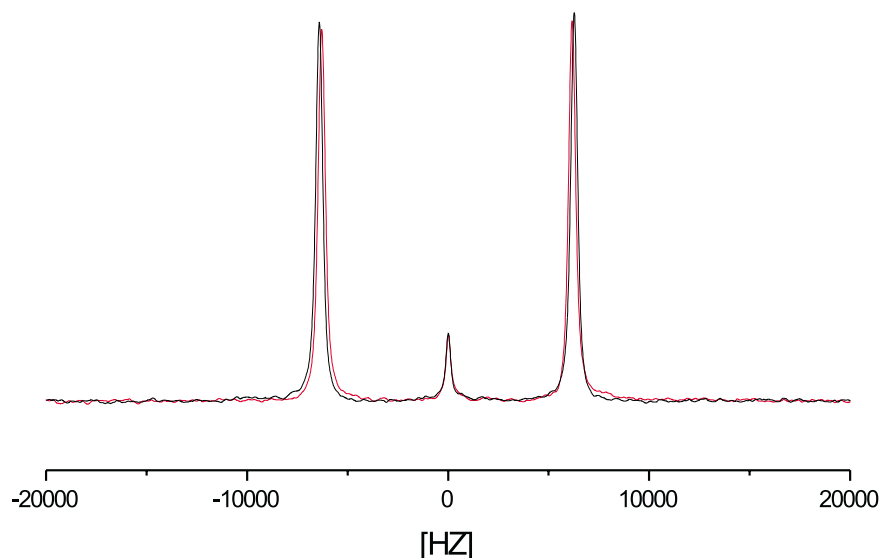


Abbildung 6.38: ^2H - NMR - Spektrum einer orientierten lamellaren Phase (200 mM C_{14}DMAO , 450 mM α - C deuteriertes Hexanol, 20 mM HCOOCH_3) unmittelbar nach der Herstellung und nachdem die Probe 3 Tage außerhalb des Magnetfeldes aufbewahrt wurde (gestrichelte Linie).

rer Zeit nicht zu einer messbaren Umordnung der Aggregate. Die Orientierung der Domänen bleibt gleich. Selbst über eine Zeitspanne von mehreren Tagen treten keine erkennbaren Umgruppierungen der Direktoren auf. Die ^2H - NMR - Spektren einer orientierten Probe, die über den Zeitraum von mehreren Tagen immer wieder gemessen wurde, belegen diese Tatsache in eindeutiger Weise. Wie man in Abbildung 6.38 sieht, bleiben die ^2H - NMR - Spektren solcher orientierter Phasen unverändert. Die temperaturinduzierte Relaxation der ausgerichteten Domänen hin zu einer statistischen Verteilung bewegt sich auf einer Zeitskala, die die Dauer von mehreren Monaten überschreitet. Die hohe Viskosität der Phase bei Raumtemperatur verhindert die Umlagerung orientierter Domänen auch bei Abwesenheit eines starken äu-

C ₁₄ DMAO Konzentration [mM]	innere und äußere Quadrupolaufspaltung [Hz]
100	12000/26300
200	12300/26400
700	12450/30200

Tabelle 6.4: *Quadrupolaufspaltung unterschiedlich konzentrierter lamellarer Phase mit deuteriertem Hexanol*

ßeren Magnetfeldes. Die Stabilität solcher Phasen kann jedoch nützlich sein, wenn man mit diesem orientierten Material weiterarbeiten will oder wenn man eine Analyse dieser Phasen außerhalb des Magnetfeldes durchführen möchte.

6.6 Konzentrationsabhängigkeit

Lamellare Phase mit α - C - Atom deuteriertem Hexanol als Sonde

Unterschiedliche Tensidkonzentrationen führen zu unterschiedlich starken Quadrupolaufspaltungen. Die Abbildung 6.39 und die Tabelle 6.4 zeigen die ^2H - NMR - Spektren und die Werte der dazugehörigen Quadrupolaufspaltungen ausgerichteter lamellarer Phasen unterschiedlicher Tensid- und Kotensidkonzentrationen mit α - C - Atom deuteriertem Hexanol als Sonde. Die Quadrupolaufspaltung wird mit zunehmender Tensidkonzentration größer. Eine Erklärung dafür wäre, dass die Tensid - und Kotensidmoleküle bei höheren Konzentrationen dichter gepackt und dadurch weniger stark mobil sind. Die langsamere und eingeschränkte Beweglichkeit der Moleküle macht sich in einer breiteren Quadrupolaufspaltung bemerkbar. Auffallend ist, dass der mittlere Peak bei der niedriger konzentrierten Probe eine sehr viel größere Intensität hat als bei der höher konzentrierten. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass sich das als Sonde verwendete, am α - C - Atom deuterierte Kotensid Hexanol, bei niedrigeren Tensidkonzentrationen freier bewegen kann. Dazu tragen sicher auch die bei niedriger konzentrierten Ten-

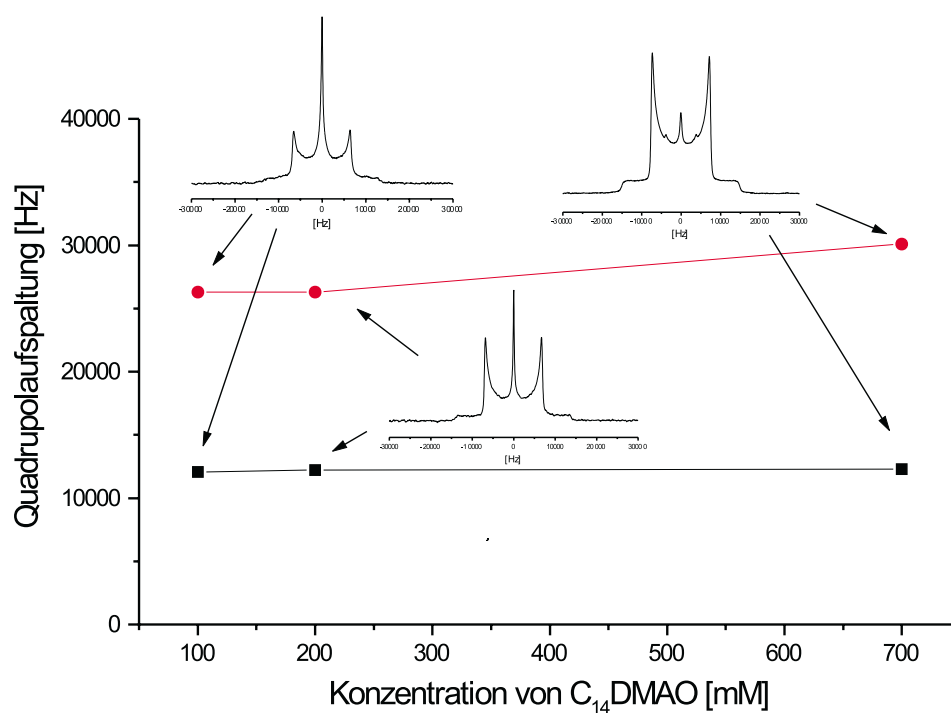


Abbildung 6.39: Innere (■) und äußere (●) Quadrupolaufspaltung lamellarer Phasen mit zunehmender Tensidkonzentration und die dazugehörigen Spektren (von links nach rechts: 100 mM C₁₄DMAO (mit 250 mM α - C deuteriertem Hexanol und 10 mM HCOOCH₃), 200 mM C₁₄DMAO (mit 450 mM α - C deuteriertem Hexanol und 20 mM HCOOCH₃) und 700 mM C₁₄DMAO (mit 1450 mM α - C deuteriertem Hexanol und 70 mM HCOOCH₃))

$C_{14}DMAO$ - Konzentration [mM]	innere Quadrupolaufspaltung [Hz]
200	95
300	110
400	180
500	200
600	230
700	280
800	380
900	395
1000	398

Tabelle 6.5: Innere Quadrupolaufspaltung von ausgerichteten lamellaren Phasen des Systems $C_{14}DMAO$, n – Hexanol, H_2O und $HCOOMe$ mit D_2O als Sonde

sidsystemen größeren Lamellenabstände bei. Die Lamellen sind aufgeweitet und weniger steif. Dadurch kann das Hexanol leichter aus der Lamelle austreten. Ein gewisser Teil des Hexanols befindet sich deswegen nicht in den Bilayern, sondern im Zwischenraum der lamellaren Doppelschichten. Im 2H - NMR Spektrum misst man daher ein zusätzliches zentrales Signal, das, wie hochauflösende NMR - Messungen zeigen, ebenfalls zu einem Dublett aufgespalten ist (siehe Kapitel 6.3.4). Diese Aufspaltung konnte nur in den Spektren der Abbildungen 6.7, 6.8 noch nicht aufgelöst werden.

Lamellare Phase mit D_2O als Sonde

Tabelle 6.5 zeigt, dass auch mit D_2O als Sonde eine größere Aufspaltung bei höheren Tensidkonzentrationen beobachtet wird. Jedes D_2O - Molekül dockt an die lamellare Phase an und gibt den Ordnungsgrad der Aggregate wieder, was durch eine bestimmte Aufspaltung wiedergegeben wird (siehe Abbildung 6.40).

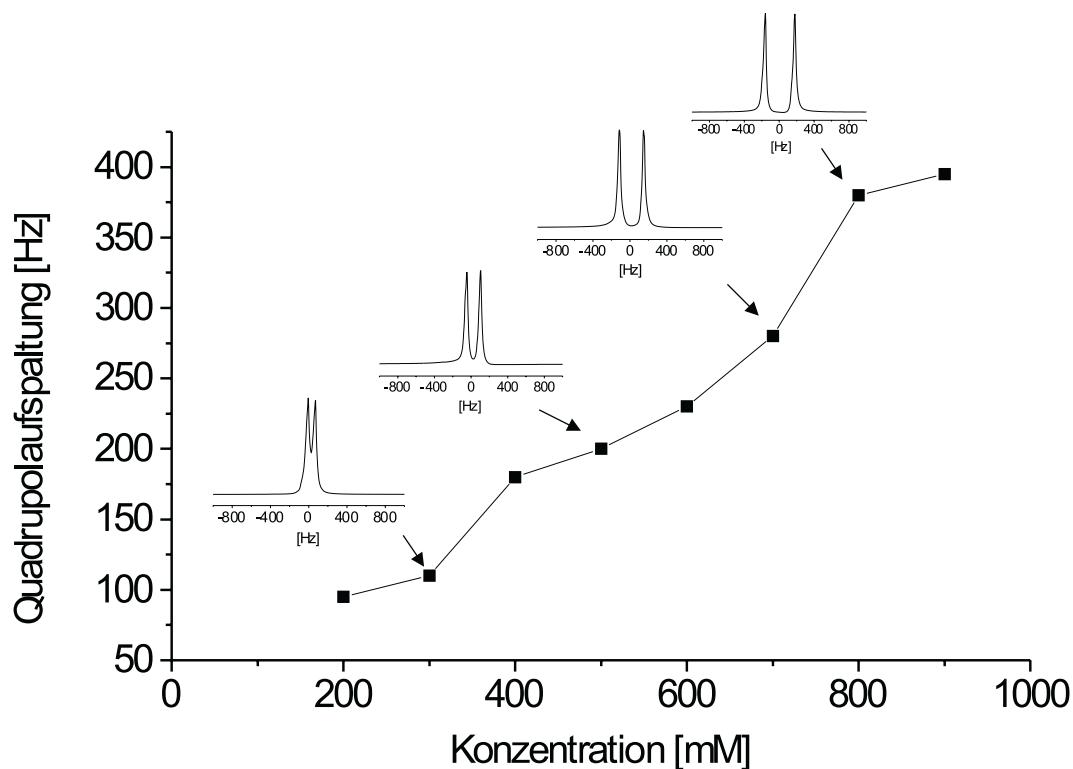


Abbildung 6.40: Innere Quadrupolaufspaltung ausgerichteter lamellarer Phasen unterschiedlicher C_{14} DMAO - Konzentrationen mit D_2O als Sonde und dazugehörige 2H - NMR - Spektren .

Hexagonale Phase mit D_2O als Sonde

Findet der Phasenübergang von L_1 nach H_α außerhalb eines Magnetfeldes statt, erhält man eine hexagonale Phase, bei der die Direktoren statistisch verteilt sind. Solche Proben zeigen ein typisches Pake - Spektrum. Auch hier besitzen höher konzentrierte Proben ein breiteres Pulverspektrum. Sowohl innere als auch äußere Quadrupolaufspaltung wachsen mit zunehmender Tensidkonzentration an (siehe Tabelle 6.6).

Tensidkonzentration [Gewichtsprozent]	äußere Quadrupolaufspaltung [Hz]
30	693.5
35	698

Tabelle 6.6: Äußere Quadrupolaufspaltung von ausgerichteten hexagonalen Phasen aus C₁₄DMAO mit D₂O als Sonde

6.7 Alterungseffekt

Steht eine Probe für eine längere Zeit, macht sich das durch steifere Lamellen und unflexiblere Doppelschichten bemerkbar. Dieser zeitlich bedingte Alterungsprozess führt zu größeren Quadrupolaufspaltungen (siehe Abbildungen 6.41).

Auch bei hexagonalen Phasen macht sich dieser Effekt bemerkbar.

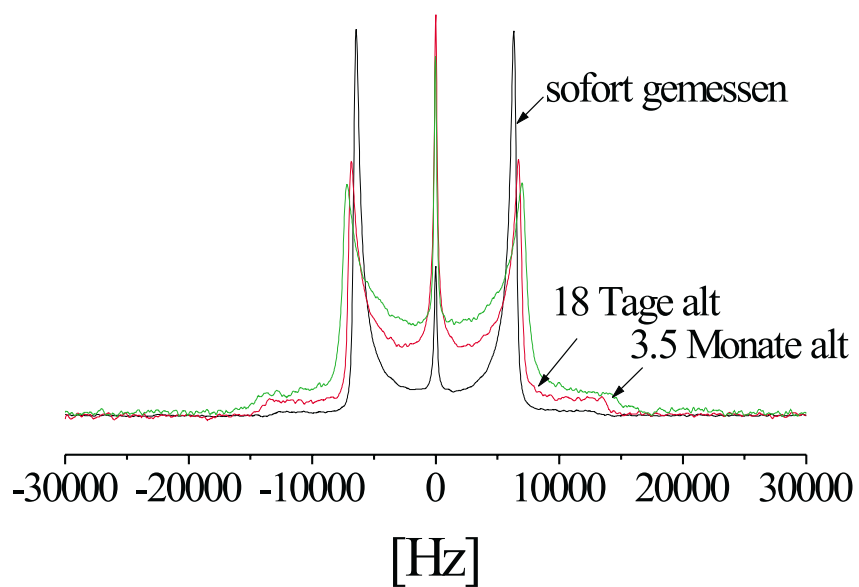


Abbildung 6.41: Veränderung der Quadrupolaufspaltung einer lamellaren Phase des Systems 200 mM $C_{14}DMAO$, 450 mM n -Hexanol (am α C - Atom deuteriert), H_2O und 20 mM $HCOOCH_3$ als Funktion des Alters.

6.8 Das System $C_{12}E_5$ und H_2O

6.8.1 Das Phasendiagramm

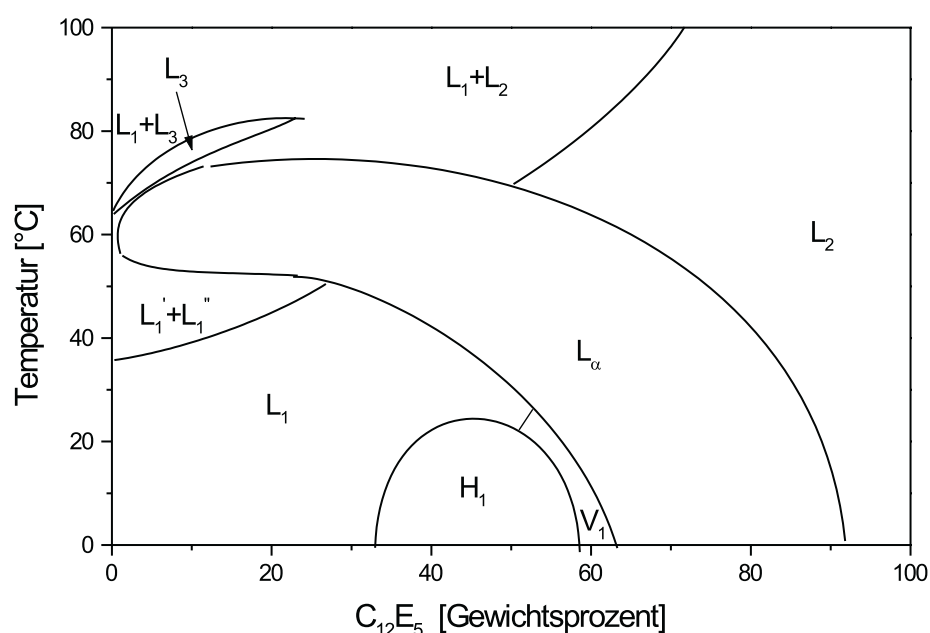


Abbildung 6.42: Phasendiagramm des Systems $C_{12}E_5$ und H_2O in Abhängigkeit von der $C_{12}E_5$ - Konzentration und der Temperatur.

Abbildung 6.42 zeigt das Phasendiagramm des binären Systems $C_{12}E_5$ und H_2O bei dem die $C_{12}E_5$ - Tensidkonzentration gegen die Temperatur aufgetragen ist. Betrachtet man das Diagramm bei niedrigen Temperaturen zwischen 0°C und 20°C erhält man mit zunehmender $C_{12}E_5$ - Tensidkonzentration die Phasenabfolge von einer mizellaren L_1 - Phase über eine hexagonale Phase und bikontinuierliche Phase hin zu einer lamellaren Phase und einer L_2 - Phase. Bei höheren Temperaturen (30°C - 50°C) gelangt man mit zunehmender $C_{12}E_5$ - Tensidkonzentration von der L_1 - Phase, die sich bei niedrigen Tensidkonzentrationen noch in L_1' und L_1'' aufspaltet, direkt in die

lamellare Phase. Die L_2 - Phase tritt wieder bei sehr hohen $C_{12}E_5$ - Tensidkonzentrationen auf (> 80 Gew.-%). Schaut man sich die Phasenabfolge bei noch höheren Temperaturen zwischen 70°C und 80°C an, findet man bei niedrigen Tensidkonzentrationen (0 bis 20 Gew.-%) eine L_3 - Phase.

Von besonderem Interesse ist die Phasenabfolge bei 40 - 50 Gewichtsprozent $C_{12}E_5$, die innerhalb des Temperaturintervalls von 0°C - 60°C auftritt.

Geht man von einer Raumtemperatur von 25°C aus, so liegt bei einer Tensidkonzentration von 40 Gewichtsprozent $C_{12}E_5$ eine mizellare L_1 - Phase vor. Durch Temperaturerniedrigung unter 20°C gelangt man in eine hexagonale Phase. Durch Temperaturerhöhung auf ca. 50°C erreicht man das Phasengebiet der lamellaren Phase. Diese Phasenabfolge ist ideal, da durch die Temperaturänderung in Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes sowohl die hexagonale als auch die lamellare Phase vollständig ausgerichtet werden können. Mittels ^2H - NMR - Spektroskopie kann man diese Phasenübergänge verfolgen und dadurch einen Einblick in den Prozess der Phasenumwandlung erlangen. Schließlich kann man diese orientierten Tensidphasen nutzen, um sie als Template für die Gelierung von Gelkörpern mit geordneter Porenstruktur (Porenordnung und -verteilung) einzusetzen.

6.8.2 Orientierungsprozess und Phasenübergang von der isotropen zur lamellaren Phase

Eine 40 gewichtsprozentige mizellare Tensidlösung kann durch Temperaturerhöhung auf 50 - 60°C in das Phasengebiet der lamellaren Phase gebracht werden. In Abbildung 6.43 sind die ^2H - NMR - Spektren im Bereich der Phasenumwandlung dargestellt. Als Sonde wurde D_2O verwendet. Zu Beginn bei 298 K erhält man ein ^2H - NMR - Spektrum, das das Singulett der isotropen Stäbchenphase zeigt. Mit zunehmender Temperatur erkennt man zusätzlich zu dem Singulett der isotropen Phase das Dublett der lamellaren Phase, die über einen gewissen Temperaturbereich koexistieren. Die Intensität des Dubletts der lamellaren Phase wird mit zunehmender Temperatur größer, die des Singuletts dagegen kleiner bis die isotrope Phase vollständig verschwunden

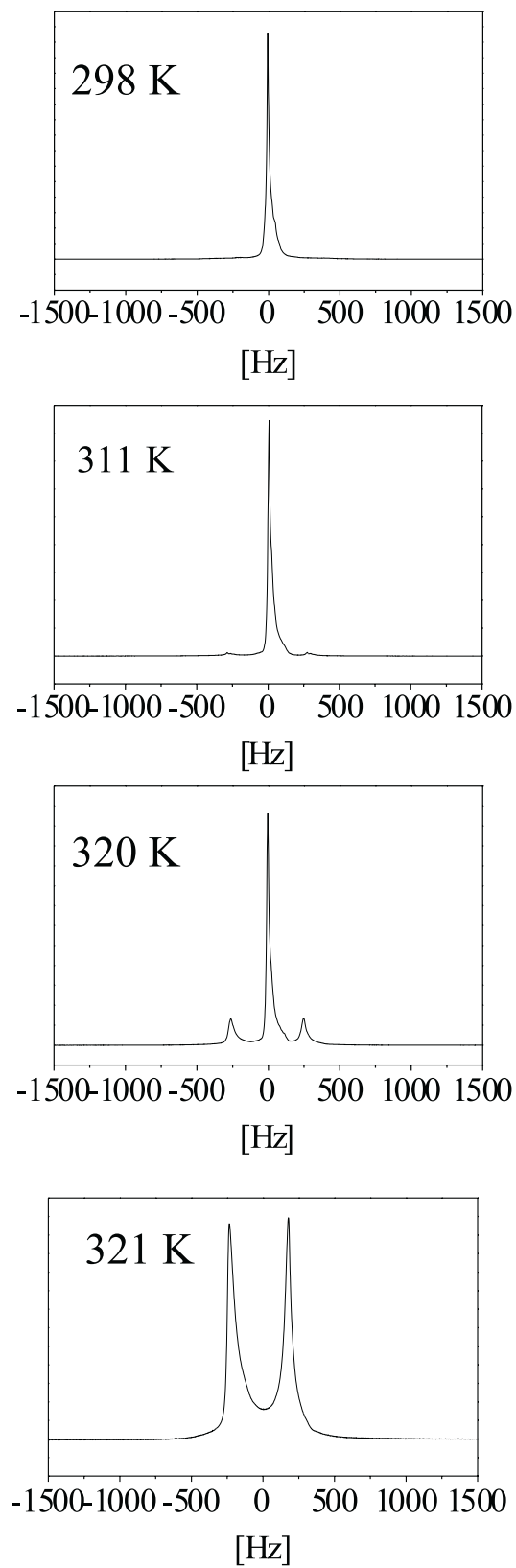


Abbildung 6.43: ^2H - NMR - Spektren der Phasenumwandlung von der isotropen L_1 - Phase zur lamellaren Phase (40 Gew.-% C_{12}E_5).

ist und eine reine lamellare Phase vorliegt. Der Übergang zwischen den zwei Phasen erfolgt relativ sprunghaft innerhalb von 1 - 2 K, zwischen 320 - 321 K. Dass bei 323 K eine einphasige und einheitlich ausgerichtete lamellare Phase vorliegt, wird durch das Dublett deutlich. Vom ersten Auftreten des Dubletts im Zweiphasengebiet der isotropen und lamellaren Phase bis zur reinen lamellaren Phase ändert sich die Quadrupolaufspaltung des Dubletts nur sehr wenig. Die einheitliche Ausrichtung der Bilayer gelingt allerdings nur, wenn die lamellare Phase durch langsame Temperaturänderung aus der isotropen Phase erzeugt wird (0.2 K pro min) und die Reaktion in Anwesenheit eines Magnetfeldes abläuft. Die für lamellare Phasen typische statistische Verteilung der Mikrokristallite ist dann aufgehoben. Es resultiert ein Spektrum mit zwei scharfen Linien. Die Direktoren der lamellaren Phase richten sich dabei bevorzugt senkrecht zum äußeren Magnetfeld aus, was durch die Quadrupolaufspaltung von 411 Hz und durch eine Drehung des NMR - Röhrchens um 90° untermauert werden kann. Aufgrund der 90° Drehung erhält man ein typisches zweidimensionales Pakespektrum. Dieses Spektrum beweist die senkrechte Anordnung der Direktoren der lamellaren Phase.

6.8.3 Orientierungsprozess und Phasenübergang von der isotropen zur hexagonalen Phase

Erniedrigt man die Temperatur von Raumtemperatur auf 280 K findet eine Umlagerung der Stäbchenmizellen zu einer hexagonalen Packung statt. Durch den Einfluss des Magnetfeldes wird die Phase einheitlich orientiert. Die 2H - NMR - Spektren der Abbildung 6.44 zeigen den Übergang von der isotropen Phase in die hexagonale Phase. Bei Raumtemperatur liegt nur ein zentraler Peak der isotropen Stäbchenmizellenphase vor. Mit abnehmen der Temperatur taucht ein zusätzliches Dublett auf, weil sich die hexagonale Phase bildet. Die Überlagerung des Singuletts der isotropen Phase mit dem Dublett der hexagonalen Phase zeigt, dass man auch in diesem Falle ein Zweiphasengebiet durchquert. Das Dublett, das zu Beginn des Phasenübergangs noch sehr schwach ist, wächst stetig an je tiefer die Temperatur sinkt.

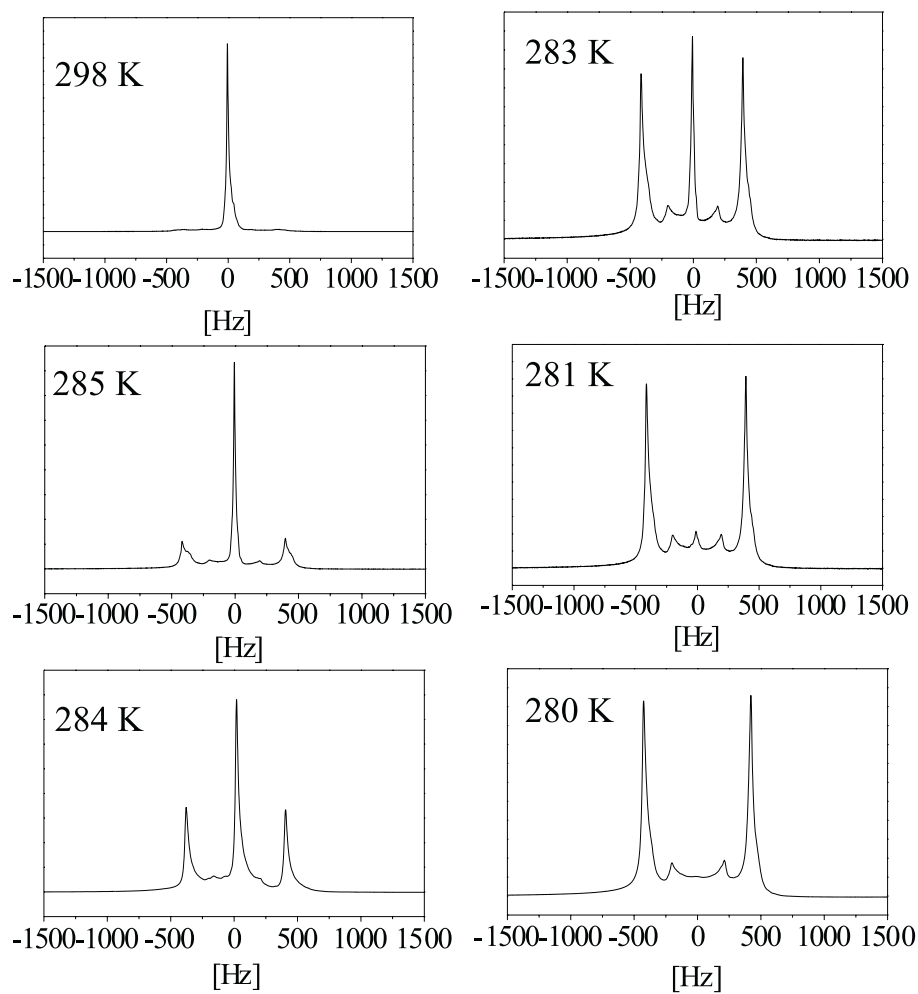


Abbildung 6.44: ^2H - NMR - Spektren der Phasenumwandlung von der isotropen L_1 - Phase zur hexagonalen Phase (40 Gew.-% C_{12}E_5).

Tensidkonzentration [mM]	Quadrupolaufspaltung (innere) [Hz]
35	406
40	430
45	453
50	462

Tabelle 6.7: Quadrupolaufspaltung der orientierten lamellaren Phase von $C_{12}E_5$ bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen. Als Sonde wurde D_2O verwendet. $T = 25^\circ$

Bei 280 K ist der isotrope Peak völlig verschwunden. Neben dem Dublett großer Intensität taucht bei einer Temperatur von 285 K ein zweites Dublett auf. Das Spektrum besteht nun aus einem Dublett großer Intensität mit einer Aufspaltung von 846 Hz und einem zweiten Dublett kleinerer Intensität, dessen Aufspaltung 411 Hz beträgt.

Das Messergebnis zeigt, dass die Direktoren der hexagonalen Phase überwiegend parallel zum Magnetfeld angeordnet sind. Dies wird durch das Dublett mit der 846 Hz Aufspaltung deutlich, dessen Intensität sehr groß ist. Nur einige wenige Direktoren liegen senkrecht zum Magnetfeld, da die Intensität des Dubletts mit der 411 Hz Aufspaltung nur sehr gering ist.

6.8.4 Konzentrations- und Alterungseffekte

Konzentrationsabhängigkeit

Unterschiedliche Tensidkonzentrationen führen zu unterschiedlich starken Quadrupolaufspaltungen. Das Diagramm 6.45 und die Tabellen 6.7, 6.8 geben die Werte der Quadrupolaufspaltungen der orientierten lamellaren und hexagonalen Phasen von $C_{12}E_5$ bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen wieder. Die Quadrupolaufspaltungen beider Phasen werden mit zunehmender Tensidkonzentration größer.

Eine Erklärung dafür wäre, dass die Tensidmoleküle bei höheren Konzentrationen dichter gepackt und dadurch weniger mobil sind. Die langsamere

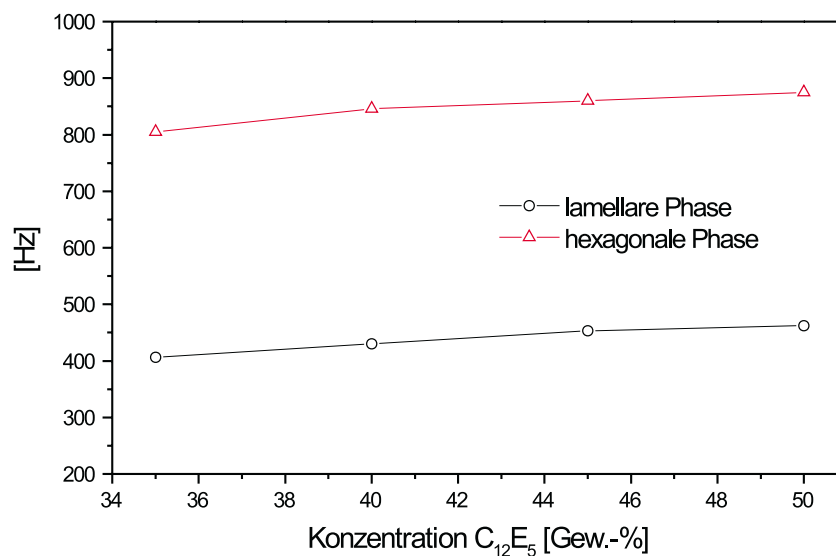


Abbildung 6.45: *Quadrupolaufspaltung der lamellaren Phase und der hexagonalen Phase von $C_{12}E_5$, bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen mit D_2O als Sonde.*

Tensidkonzentration [mM]	Quadrupolaufspaltung (äußere) [Hz]
35	805
40	846
45	860
50	875

Tabelle 6.8: *Quadrupolaufspaltung der orientierten hexagonalen Phase von $C_{12}E_5$ bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen. Als Sonde wurde D_2O verwendet. $T = 25^\circ C$*

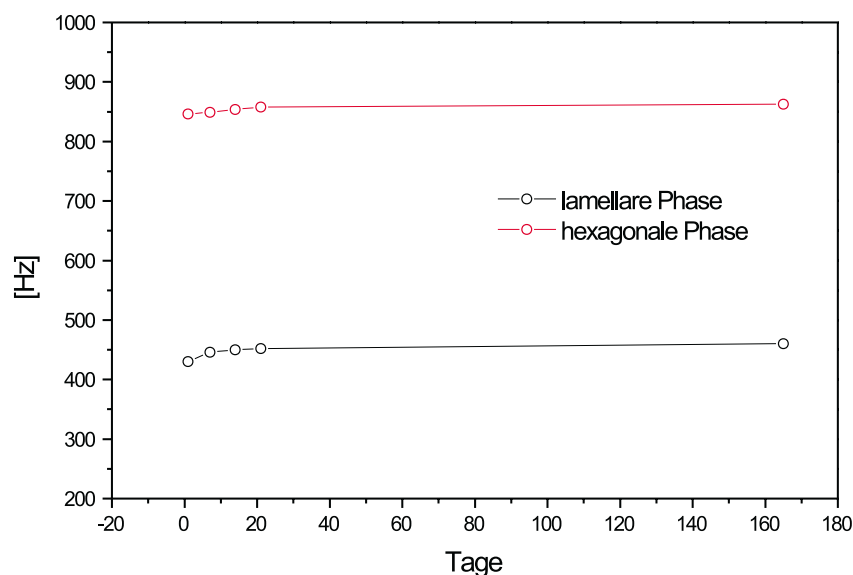


Abbildung 6.46: Veränderung der Quadrupolaufspaltung einer orientierten lamellaren (○) und hexagonalen (●) Phase als Funktion des Alters

und eingeschränkte Beweglichkeit der Moleküle macht sich in einer breiteren Quadrupolaufspaltung bemerkbar.

Alterungseffekt

Steht eine lamellare Probe für eine längere Zeit, macht sich das durch steifere Lamellen und unflexiblere Doppelschichten bemerkbar. Dieser zeitlich bedingte Alterungsprozess führt zu größeren Quadrupolaufspaltungen.

Auch bei hexagonalen Phasen macht sich ein Alterungseffekt bemerkbar. Die Quadrupolaufspaltung nimmt mit dem Alter der Probe zu (siehe Abbildung 6.46).

6.9 Umsetzung der Phasen mit dem Glykolester

Im Moment ist die Herstellung geordneter mesoporöser Materialien mittels Sol - Gel - Verfahren in den Blickpunkt des Interesses geraten. Ziel ist es mit Hilfe von Molekülen, die sich zu hochgeordneten Strukturen organisieren, mesoporöse Materialien mit einheitlicher Porenorientierung herzustellen. Die Tensidmoleküle dienen als Schablone für die Synthese dieser geordneten mesoporösen Materialien aus anorganischen Prekursoren. Die Probenpräparation kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

- Eine wässrige Tensidlösung wird mit dem Precursor vermischt (indirekte Methode).
- Das Tensid wird direkt zu der Precursorkonzentration gegeben.

Man spricht auch von der indirekten und der direkten Methode [97, 98, 99]. Die Herstellung der Materialien erfolgte über die indirekte Methode. Dabei wurde über eine modifizierte Sol - Gel - Synthese zu einer isotropen Phase aus $C_{12}E_5$ der wasserlösliche Precursor zugesetzt. Bei der Herstellung der Sole wurde darauf geachtet, dass eine isotrope Phase erhalten bleibt, die durch Temperaturänderung in einem Magnetfeld in den Bereich der lamellaren (Temperaturerhöhung) und hexagonalen (Temperaturerniedrigung) Phase überführt und einheitlich orientiert werden kann. Die Konzentration der isotropen Phase muss also so eingestellt werden, dass sich das System nach Zugabe des Precursors und der Temperaturänderung im Bereich der hexagonalen oder lamellaren Phase befindet.

Die Phasendiagramme der Abbildungen 6.47 und 6.48 zeigen, mit welchen Tensid- und Si - Precursorkonzentrationen die lamellare und hexagonale Phase hergestellt werden können. Die lamellare Phase kann mit 26 bis 70 Gew.-% $C_{12}E_5$ angefertigt werden, bei einem maximalen Si-Precursorgehalt von 18 Gew.-%. Die hexagonale Phase erhält man mit einer $C_{12}E_5$ - Tensidkonzentration von 32 bis 58 Gew.-% und einer Precursorkonzentration von maximal

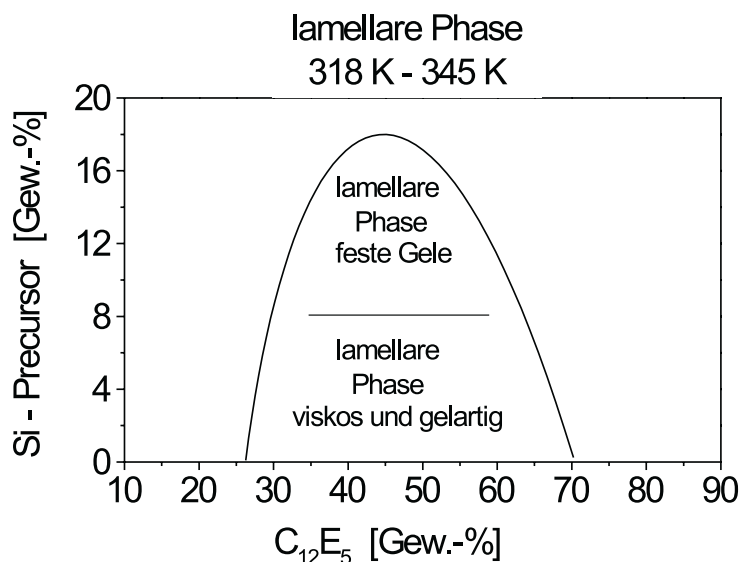


Abbildung 6.47: Das Phasendiagramm zeigt, bei welchen Konzentrationen die lamellare Phase mit Prekursor hergestellt werden kann.

17 Gew.-%. Gleichzeitig legen die Abbildungen auch dar, wann feste Gele mit geordneten Tensidstrukturen entstehen und in welchem Bereich nur viskose, gelartige Sole hergestellt werden können.

Die lamellare Phase bei 318-345 K bildet zwischen 8 bis 18 Gewichtsprozent Si - Prekursor feste Gele mit einer einheitlich ausgerichteten lamellaren Struktur. Durch Hydrolyse und Kondensation der $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ - Moleküle werden Gele unter Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes erzeugt, das von orientierten Bilayern durchzogen ist. Steigt der Prekursorgehalt über 18 Gew.-% an, werden die Bilayer zerstört. Es kann keine einheitlich ausgerichtete Phase mehr nachgewiesen werden. Unter 8 Gew.-% Si - Prekursor erhält man nur viskose, gelartige Sole die zwar flüssigkristallin sind, die aber auch nach längerer Zeit keine festen Gele bilden, die überkritisch getrocknet werden können. Idealerweise arbeitet man mit einer $C_{12}E_5$ - Tensidkonzentration von 40 Gew.-%, da man sich bei dieser Konzentration mitten im

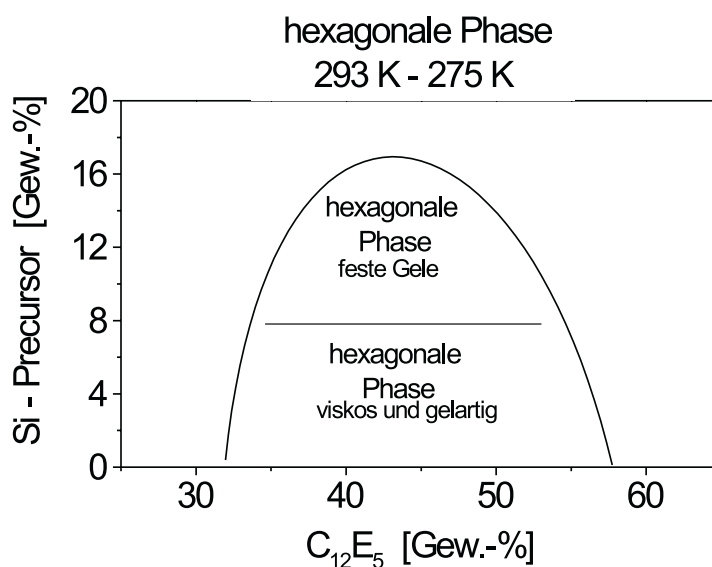


Abbildung 6.48: Das Phasendiagramm zeigt, bei welchen Konzentrationen die hexagonale Phase mit Präkursor hergestellt werden kann.

Existenzgebiet der lamellaren Phase befindet und durch Zugabe des Präkursors dieses nicht verlässt.

Die geordneten hexagonalen Strukturen, die zwischen 293 - 275 K existieren, organisieren sich auch noch bei Zugabe von 17 Gew.-% Si - Präkursor. Auch bei der hexagonalen Phase bilden sich erst ab 8 Gew.-% Si - Präkursor feste Gele aus. Darunter erhält man nur sehr viskose Proben, die auch nach längerer Zeit nicht fest werden.

Die genauen Gelierungszeiten für die einzelnen Phasen in Abhängigkeit von der Präkursormenge sind in den Tabellen 6.9 und 6.10 aufgeführt. Grundsätzlich bedeutet eine größere Präkursormenge eine kürzere Gelierungszeit. Die Temperatur hat ebenfalls Einfluss auf die Gelierdauer. Höhere Temperaturen beschleunigen die Gelierung, tiefere Verzögern das Festwerden des Gels.

Die 2H - NMR - Messungen der Abbildung 6.49 zeigen, dass sich die lamellare und die hexagonale Phase von $C_{12}E_5$ auch nach Zugabe des Si - Präkursors durch ein Magnetfeld makroskopisch orientieren lassen. Es wurde

Prekursorkonzentration [Gew.-%]	Gelieldauer [min]	Temperatur [K]
2	∞	335
5	∞	335
8	>2500	335
10	>2500	335
12	>2000	335
14	1500	335
15	1500	335
16	1400	335
17	1200	335
18	1200	335
17	700-1000	345
18	700-1000	345

Tabelle 6.9: Gelierungszeiten der Gele mit einer orientierten lamellaren Phase in Abhängigkeit von der Si - Prekursormenge.

Prekursorkonzentration [Gew.-%]	Gelieldauer [min]	Temperatur [K]
2	∞	275
5	∞	275
8	>3500	275
10	>3000	275
12	>3000	275
14	2500	275
15	2500	275
16	2400	275
17	2000	275
18	2000	275
17	1400-2000	280
18	1400-2000	280

Tabelle 6.10: Gelierungszeiten der Gele mit einer orientierten hexagonalen Phase in Abhängigkeit von der Si - Prekursormenge.

das Spektrum der Phasen ohne Prekursor über das Spektrum der Phasen mit Prekursor übereinander gelegt. Als Sonde für diese Messungen wurde D_2O verwendet. Das deuterierte Wasser gibt den anisotropen Charakter des Wassers in der Aggregatlösung wieder. Dadurch kann genau geklärt werden, ob eine einheitlich orientierte Phase vorliegt oder nicht. Die einheitliche Ausrichtung der Phasen gelingt aber nur dann, wenn man die Phasen durch eine langsame Temperaturänderung aus der isotropen Phase herstellt und die Reaktion im Magnetfeld ablaufen lässt. Die für die lamellare und hexagonale Phase typische statistische Verteilung der Mikrokristallite ist dann aufgehoben.

Im Plot der Abbildung 6.50 ist beispielhaft der Phasenübergang von der isotropen zur lamellaren Phase nach der Zugabe von 10 Gewichtsprozent Prekursor dargestellt. Durch Temperaturerhöhung auf 345 K gelangt man in das Gebiet der lamellaren Phase. Bei 298 K liegt noch die reine isotrope Mizellenphase vor (erstes Spektrum von oben). Im Spektrum erkennt man eine zentrale Lorenzlinie. Bei 305 K taucht ein zusätzliches Dublett auf, dessen Intensität mit zunehmender Temperatur größer wird (mittleres Spektrum). Dieses Dublett zeigt, dass die Bilayer der lamellaren Phase im Verlauf der Phasenumwandlung von der isotropen zur lamellaren Phase durch das äußere Magnetfeld makroskopisch orientiert werden. Die Überlagerung der NMR - Signale von der isotropen und der lamellaren Phase während des Übergangs verdeutlicht, dass das System ein Zweiphasengebiet durchläuft. Das am Ende resultierende Dublett mit der Aufspaltung von 389 HZ und eine Drehung des NMR - Röhrchens der Probe um 90° um seine x - Achse zeigt, dass die Direktoren der lamellaren Phase in der Ebene senkrecht zur Magnetfeldrichtung verlaufen. Die Prekursormoleküle, die durch Hydrolyse und Kondensation ein Gel unter Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes bilden, verhindern also nicht die Orientierung der lamellaren Doppelschichten. Die Gelierung wurde solange im äußeren Magnetfeld fortgesetzt, bis ein fester Gelkörper entstanden ist. Die feste Gelmatrix ist von den ausgerichteten lamellaren Doppelschichten durchzogen.

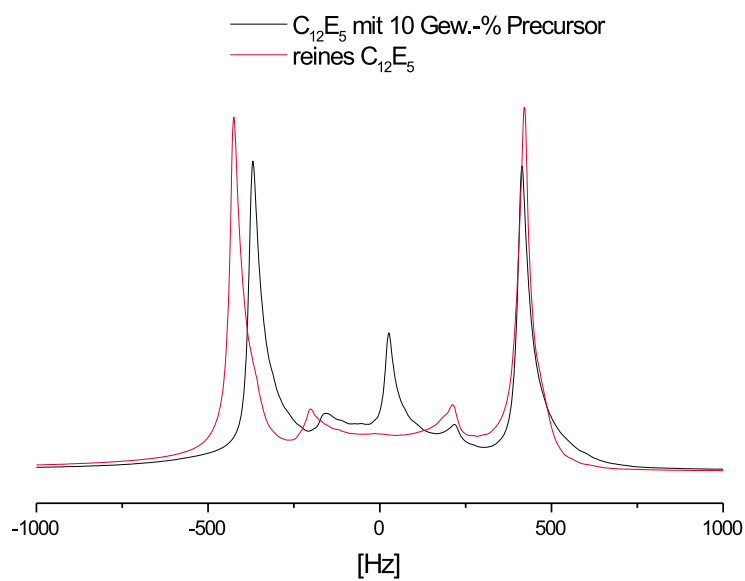
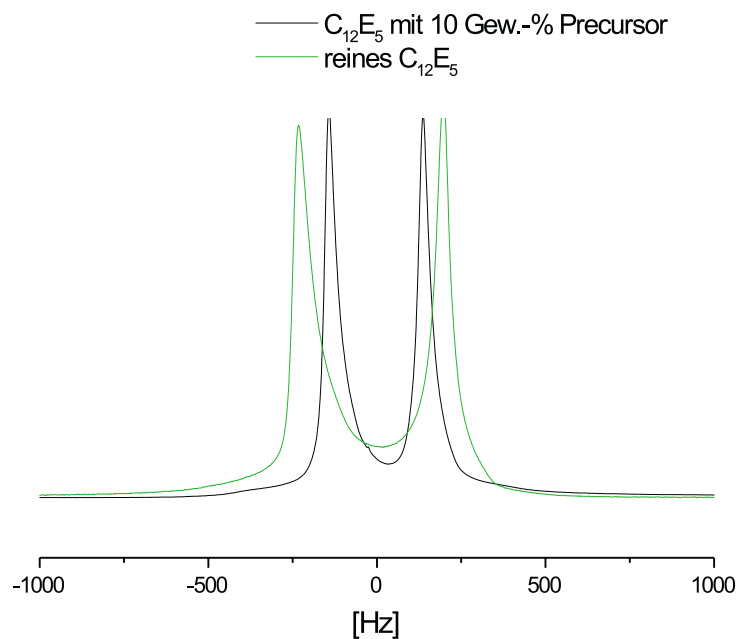


Abbildung 6.49: Die 2H - NMR - Spektren zeigen, dass sich die lamellare (oben) und die hexagonale (unten) Phase von $C_{12}E_5$ auch nach Zugabe des Si - Prekursors durch ein Magnetfeld makroskopisch orientieren lassen.

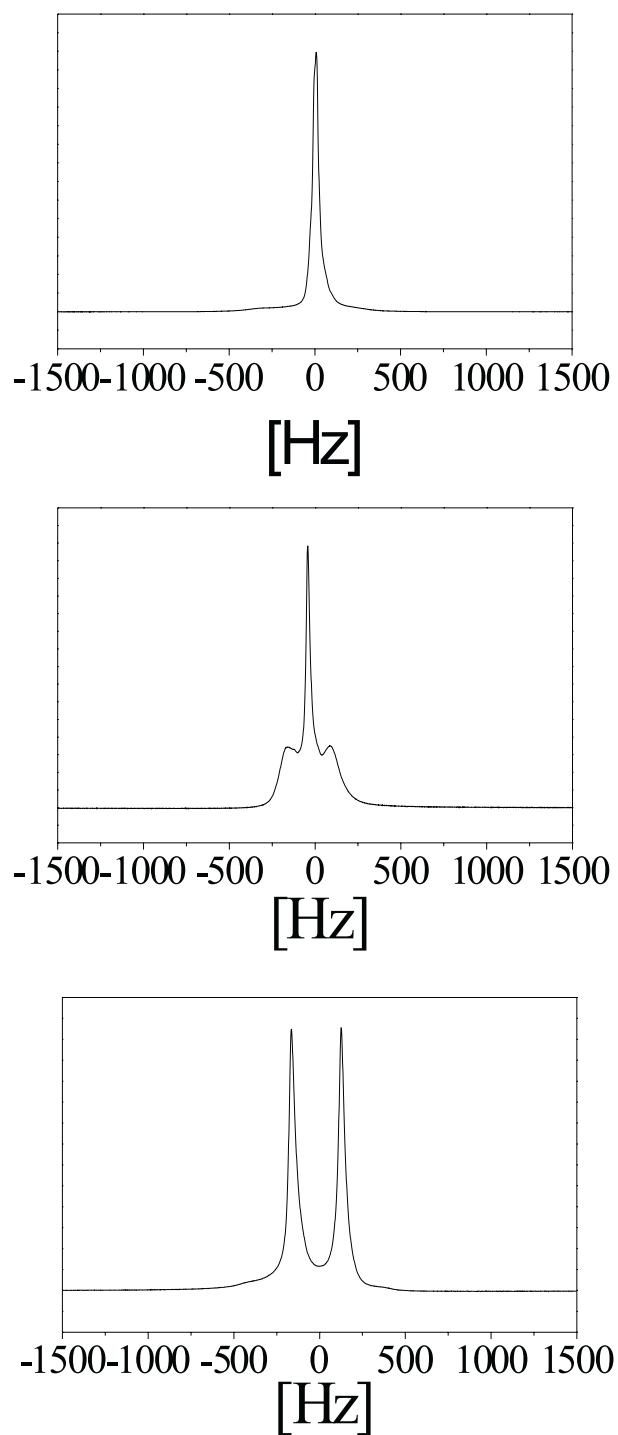


Abbildung 6.50: Die Spektren zeigen die Phasenumwandlung von der isotropen zur lamellaren Phase nach der Zugabe von 10 Gewichtsprozent Prekursor in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Spektren wurden (von oben nach unten) bei 298K, 305K und 345K aufgenommen.

Auch die hexagonale Phase wurde mit Prekursor versetzt. Der Phasenübergang von der isotropen Phase in die hexagonale Phase erfolgt durch Temperaturerniedrigung von Raumtemperatur auf 275 K. Die Phase wird ebenfalls trotz Zugabe von 10 Gewichtsprozent Si - Prekursor einheitlich ausgerichtet. Der stattfindende Gelierungsprozess hat auf die ausgerichteten hexagonalen Phasen keinen Einfluss. Die Probe wurde so lange im Magnetfeld gelassen, bis sich ein durchgehendes Netzwerk ausbilden konnte. Das 2H - NMR - Spektrum der Abbildung 6.49 (unten) zeigt eine orientierte hexagonale Phase aus $C_{12}E_5$ mit 10 Gewichtsprozent Si - Prekursor bei 280 K. Das Spektrum der orientierten hexagonalen Phase mit 10 Gewichtsprozent Si - Prekursor wurde über das der hexagonalen Phase ohne Si - Prekursor abgebildet. Das Spektrum mit Prekursor weist eine kleinere Quadrupolaufspaltung auf. Außerdem bleibt mit Prekursor ein kleiner zentraler Peak der isotropen Phase bestehen. Das gleiche Verhalten zeigt auch die lamellare Phase (in der Abbildung 6.49 oben bei 345 K). Auch hier besitzt das Spektrum der lamellaren Phase mit Prekursor eine kleinere Quadrupolaufspaltung. Die mit Prekursor kleineren Quadrupolaufspaltungen werden durch den zugesetzten Prekursor verursacht, der zu einer Verdünnung des Tensids beiträgt. Durch die geringere Tensidkonzentration in der gesamten Probe resultieren die kleineren Quadrupolaufspaltungen. Die Abbildung 6.51 zeigt die 2H - NMR - Spektren der isotropen und lamellaren Phase aus 40 Gewichtsprozent $C_{12}E_5$ nach der Zugabe von 15 Gewichtsprozent Prekursor im Sol- und Gelzustand. Das Spektrum der isotropen Phase wurde bei 300 K aufgenommen, das der lamellaren Phase bei 330 K. Die lamellare Phase ist auch nach der Gelierung noch einheitlich ausgerichtet. Das Dublett, das auch nach dem Übergang vom Sol zum Gel bestehen bleibt, verdeutlicht dies. Allerdings sind im Spektrum des Gels neben dem Dublett noch zwei schwache Schultern zu erkennen (mit Sternen markiert), die nach der Ausbildung des Gelnetzwerkes auftauchen. Diese Schultern sind im Spektrum der lamellaren Phase im Sol noch nicht zu sehen. Analoges Verhalten tritt bei der isotropen Phase auf. Das Spektrum des Gels zeigt ebenfalls zwei schwache Signale, die symmetrisch um den

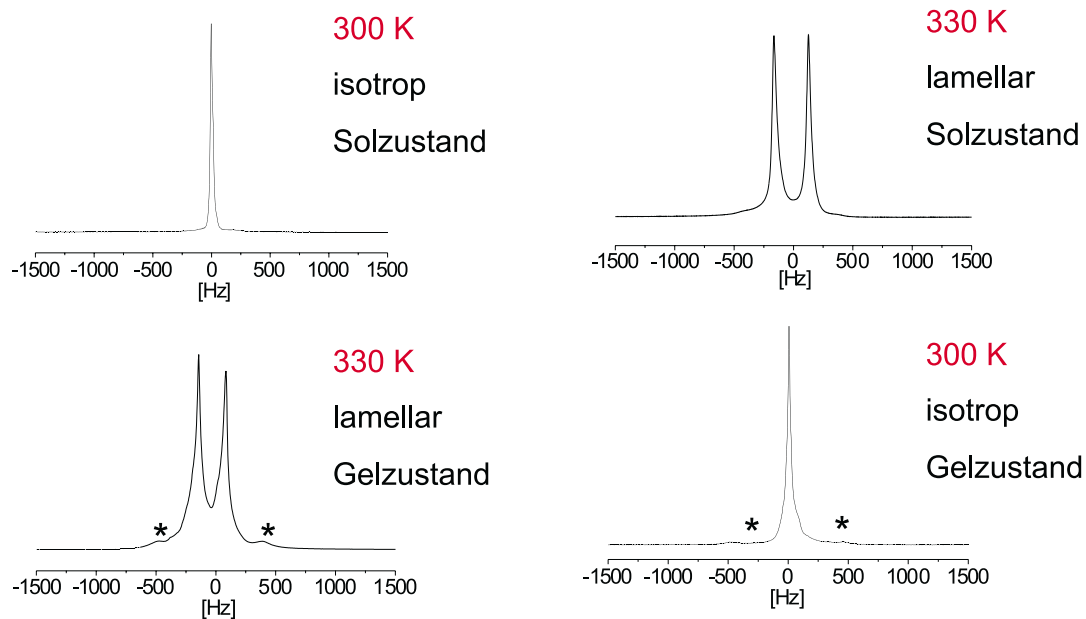


Abbildung 6.51: Die Abbildung zeigt die ^2H - NMR - Spektren der der isotropen und lamellaren Phase aus 40 Gew.-% C_{12}E_5 nach der Zugabe von 15 Gew.-% Prekursor im Sol- und Gelzustand

zentralen Peak angeordnet sind. Das hergestellte Gel ist zu Beginn klar und trübt nach 2 bis 3 Tagen leicht ein.

6.10 Trocknung der Gele und Eigenschaften der Aerogele

Beim Austausch der Porenflüssigkeit gegen Luft soll das filigrane Netzwerk des Gels möglichst gut erhalten bleiben. Besonders geeignet ist dafür die überkritische Trocknung. Materialien, bei denen die Porenflüssigkeit unter weitgehendem Erhalt der typischen Porenstruktur ausgetauscht wurde, werden als Aerogele bezeichnet. Bei der überkritischen Trocknung wird das Lösungsmittel in den überkritischen Zustand überführt. Das Auftreten von Flüs-

sigkeit/Gas - Grenzflächen in den Poren wird dadurch vermieden. Da die kritischen Konstanten für H_2O bei $T_c = 374^\circ\text{C}$ und $p_c = 22.1\text{ MPa}$ liegen, eignet sich Wasser nicht für eine überkritische Trocknung. CO_2 mit $T_c = 31^\circ\text{C}$ und $p_c = 7.3\text{ MPa}$ erweist sich dagegen als sehr gut. Eine Schwierigkeit besteht allerdings darin, dass das Wasser bzw. der Glykol im Gel nicht direkt durch CO_2 ersetzt werden können, da CO_2 in diesen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Deshalb muss die Porenflüssigkeit erst durch Aceton und danach durch flüssiges CO_2 ausgetauscht werden. Dieser Zwischenschritt benötigt sehr viel Zeit. Die gelierten Proben müssen für mehrere Tage in Aceton eingelegt werden, das in regelmäßigen Abständen gewechselt werden muss. Der Lösungsmittelaustausch ist beendet, wenn beim Wechseln des Acetons keine Porenflüssigkeit mehr im Lösungsmittel vorhanden ist, erkennbar durch Schlierenbildung im Aceton. Anschließend werden die Proben in dem Überkritischen - Punkt - Trockner plaziert und mit zusätzlichem Lösungsmittel bedeckt, welches das Austrocknen der Probe verhindert. Danach erfolgt der zweite Lösungsmittelaustausch mit flüssigem CO_2 . Das Kohlendioxid muss ebenfalls mehrmals gewechselt werden. Ist die Überkritische Trocknung erfolgreich verlaufen, erhält man Aerogele, die kaum geschrumpft sind, andernfalls Proben mit Rissen, Xerogele oder Pulver.

6.10.1 Makroskopische Beurteilung der Aerogele

Die durch die überkritische Trocknung gewonnenen Aerogele sind sehr leichte Materialien, die sich von ihrem äußeren Erscheinungsbild am besten mit verfestigtem Badeschaum vergleichen lassen. Sie erscheinen weiß, gegen das Licht betrachtet sind sie gelblich bis transparent, wobei die Transparenz von der Dicke der Probe abhängt. Der Zusatz von $C_{12}E_5$ zeigte keinen Einfluss auf das äußere Erscheinungsbild.

Tabelle 6.11 fasst die Beurteilung der nassen und getrockneten Gele nach ihrem äußeren Erscheinungsbild zusammen. Größere Risse, die auf einen ungenügenden Lösungsmittelaustausch oder auf Alterungsprozesse der nassen Gele zurückgeführt werden können, traten nicht auf.

Glykolester [Gew.-%]	$C_{12}E_5$ [Gew.-%]	nasses Gel	getrocknetes Gel
10	40	klar	weiß
11	40	klar	weiß
12	40	klar	weiß
13	40	klar	weiß
14	40	klar, leicht trüb	weiß
15	40	klar, leicht trüb	weiß
16	40	klar, leicht trüb	weiß
17	40	klar, leicht trüb	weiß
18	40	klar, leicht trüb	weiß
10	-	klar	bläulich
18	-	klar	bläulich

Tabelle 6.11: Beurteilung von Proben vor und nach der überkritischen Trocknung

6.10.2 Die Porenstruktur der Aerogele

Die Porenstruktur von Silica - Aerogelen ist sehr komplex. Nach der International Union of Pure and Applied Chemistry werden poröse Materialien deshalb je nach Durchmesser ihrer Poren in folgende drei Kategorien eingeteilt:

- Mikroporöse Materialien mit Porendurchmessern $< 2\text{nm}$
- Mesoporöse Materialien mit Porendurchmessern zwischen 2 und 50 nm
- Makroporöse Materialien mit Porendurchmessern $> 50\text{ nm}$

Silikagele können generell Poren jeder Größe besitzen. Die meisten weisen jedoch Mesoporen mit relativ wenigen Mikroporen auf. Charakteristisch für Silica - Aerogele ist ihre offene Porenstruktur und die Tatsache, dass die Poren ähnlich wie bei einem Schwamm miteinander verknüpft sind. Das bedeutet, Gas und Flüssigkeiten können im ganzen Material fast ungehindert von einer

Pore zur anderen gelangen. Aufgrund dieser Eigenschaft sind Aerogele geeignete Materialien für Katalysatoren, Mikrofilter/Membrane, Adsorbentien und Filter. Für die Untersuchung der Porenstruktur ist es sehr wichtig anzugeben, mit welcher Methode man die Porosität des Materials untersucht hat. Denn verschiedene Messtechniken können unterschiedliche Ergebnisse für die gleiche Probe ergeben.

BET - Untersuchungen

Eine charakteristische Größe zur Beurteilung von getrockneten Gelen ist die spezifische Oberfläche. Durch sie kann man Rückschlüsse auf die Porosität der Probe ziehen. Je größer die gemessene Oberfläche pro Gramm ist, desto poröser ist das getrocknete Gel. Der Fehler bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist allerdings sehr groß, da man allein schon beim Abwiegen einer Probe eine Wägenauigkeit von ± 1 mg berücksichtigen muss. Da die Oberfläche des Messbehälters mitgemessen wird, sind besonders die Ergebnisse kleiner Probemengen mit einem relativ großen Fehler behaftet, da bei ihnen die Oberfläche des Messbehälters stärker ins Gewicht fällt. Eine durchgehende Tendenz in den spezifischen Oberflächen läßt sich nicht feststellen. Unabhängig von Prekursor und Tensidgehalt sind die gemessenen Werte generell sehr groß und liegen im Bereich von 700 - 800 m^2/g . Sie liegen damit in einem für SiO_2 - Aerogele typischen Bereich (siehe Tabelle 6.12). Ein genereller Unterschied zwischen den Proben, deren Tensidphasen im Magnetfeld ausgerichtet wurden und dann geliert sind und solchen deren Tensidphasen nicht orientiert wurden, ist nicht ersichtlich. Der Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge und dem Gleichgewichtsdruck des (adsorbierten) Gases ist als Adsorptionsisotherme bekannt. Aus der Gestalt und dem Verlauf der N_2 - Isothermen lassen sich qualitative Aussagen über die Wechselwirkungsenergien und das Auftreten von Poren treffen. Sing et al. klassifizieren sechs prinzipielle Verläufe bzw. Isothermentypen [44]. Die aufgenommenen Isothermen der getrockneten Aerogele sind alle vom Typ IV. Ein charakteristisches Merkmal dieses Isothermentyps ist das Auftreten einer Hysterese, d.h. Ad-

Glykolester [Gew.-%]	$C_{12}E_5$ [Gew.-%]	spez. Oberfläche [m^2/g] Tensidphase wurde im Magnetfeld orientiert	spez. Oberfläche [m^2/g] ohne Orientierung der Tensidphase
10	40	740	710
11	40	720	730
12	40	730	720
13	40	700	780
14	40	720	750
15	40	700	700
16	40	730	760
17	40	750	740
18	40	740	780
10	-	-	830
18	-	-	860

Tabelle 6.12: Spezifische Oberfläche in [m^2/g] von Proben, deren lamellare Tensidphasen im Magnetfeld ausgerichtet wurden und im Vergleich dazu die spezifischen Oberflächen von Proben deren Tensidphasen nicht orientiert wurden. Die Proben wurden nach der überkritischen Trocknung untersucht.

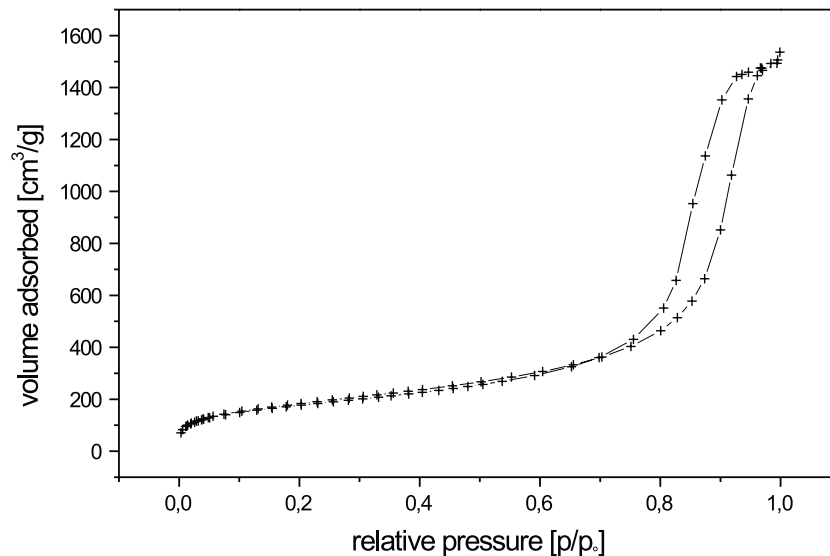


Abbildung 6.52: Die Abbildung zeigt die N_2 - Isotherme einer unter überkritischen Bedingungen getrockneten Probe mit einem ursprünglichen Prekursorgehalt von 14 Gewichtsprozent.

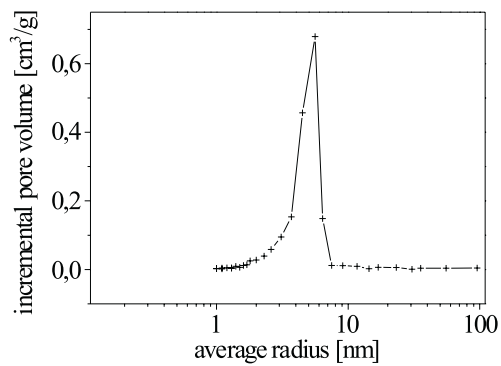
sorptions - und Desorptionsisotherme stimmen nicht überein. Dieses Verhalten wird mit der sogenannten Kapillarkondensation in Verbindung gebracht. In Mesoporen findet die Sorption von Gasen in zwei mehr oder weniger voneinander trennbaren Stufen statt: die Monolayer - Multilayer Adsorption und die Kapillarkondensation. Bei der Monolayer - Adsorption befinden sich im Gegensatz zur Multilayer - Adsorption alle adsorbierten Moleküle im direkten Kontakt zur Festkörperoberfläche (Adsorbent). Bei der Kapillarkondensation ist das Porenvolumen, das nach der Multilayer - Adsorption noch frei ist, mit kondensierter Flüssigkeit gefüllt, die von der Gasphase über einen Flüssigkeitsmeniskus getrennt ist. Über die Kelvin - Gleichung (Gleichung 2.13) kann so eine mittlere Porengröße berechnet werden. Abbildung 6.52 zeigt die N_2 - Isotherme einer unter überkritischen Bedingungen getrockneten Probe mit einem ursprünglichen Prekursorgehalt von 14 Gewichtsprozent. Der

Prekursorkonzentration [Gew.-%]	Tensidkonzentration [Gew.-%]	mittlerer Porendurchmesser [nm]
10	40	32
12	40	32
14	40	28
15	40	25
15	-	35
16	40	20
17	40	5
18	40	5
18	-	31

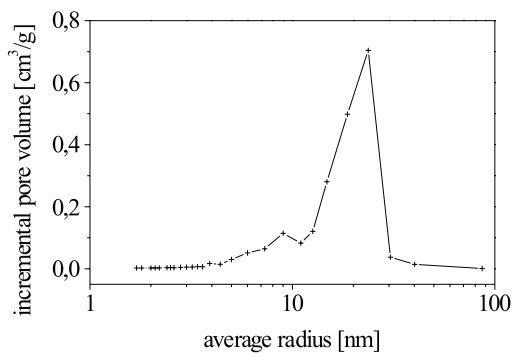
Tabelle 6.13: Mittlerer Porendurchmesser getrockneter Proben.

flache Anstieg der Isothermen bis zu einem relativen Druck $\frac{p}{p_0} \approx 0.7$ kann der Monolayer - Multilayer Adsorption zugeordnet werden. In der von Sing et al. [44] vorgenommenen Einteilung der Hysterese - Schleifen, entspräche die vorliegende dem Typ H1 bzw. H2, für die ein annähernd vertikaler und paralleler Verlauf der beiden Kurvenäste charakteristisch ist. Es wurde versucht, diesen typischen Kurvenverlauf mit der Art der Poren in Verbindung zu bringen. Schleifen vom Typ H1 treten vor allem bei Agglomeraten oder dicht gepackten einheitlichen Kugeln auf und führen zu einer engen Porengröße. H2 - Schleifen werden in erster Linie bei anorganischen, oxidischen Gelen und porösen Gläsern gefunden. Die Größenverteilung und Gestalt der Poren ist dabei nicht besonders definiert. Sie werden gerne als flaschenförmig (ink bottle pores) umschrieben [44].

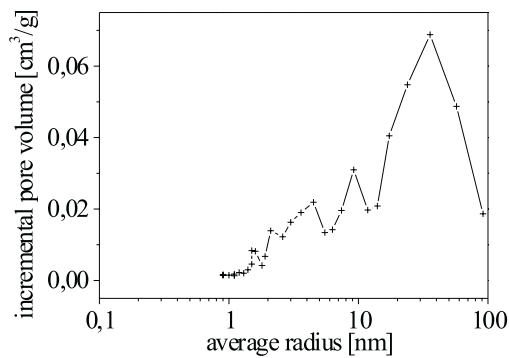
Computergestützte Berechnungen auf Grundlage der BJH - Methode, die zylindrische Poren annimmt, führen zu Porendurchmesserverteilungen, wie sie in der Abbildung 6.53 für die Probe aus Abbildung 6.52 und zwei weitere Proben mit 10 und 17 Gewichtsprozent Si -Prekursor exemplarisch dargestellt sind. Die so gewonnenen mittleren Porendurchmesser sind in Tabelle 6.13 für die getrockneten und untersuchten Proben zusammengefasst.



17 Gew.-% Prekursor



14 Gew.-% Prekursor



10 Gew.-% Prekursor

Abbildung 6.53: Computergestützte Berechnungen auf Grundlage der BJH - Methode, die zylindrische Poren annimmt, führen zu Porendurchmesserverteilungen, wie sie hier in der Abbildung exemplarisch für Proben mit 10, 14 und 17 Gewichtsprozent Prekursor dargestellt sind.

Es lassen sich zwei Tendenzen ablesen. Der Unterschied im Prekursorgehalt ist zwar nicht so groß, aber dennoch ist zu erkennen, dass die Poren mit zunehmenden Prekursorgehalt kleiner werden. Zum anderen lässt sich allgemein feststellen, dass Proben mit zusätzlichem Tensid generell einen kleineren mittleren Porendurchmesser als Proben ohne zusätzliches $C_{12}E_5$ besitzen. Ein weiterer Trend lässt sich beim Betrachten der Porendurchmesserverteilung erkennen. So wird die Verteilung mit zunehmendem Prekursorgehalt immer schmaler, d.h. die Porengröße also immer einheitlicher.

Zwischen den Proben, deren Tensidphasen im Magnetfeld vor der Gelierung zu einem festen Gel orientiert wurden und solchen deren Tensidphasen unorientiert außerhalb eines Magnetfeldes fest wurden, konnten keine großen Unterschiede festgestellt werden. Sie gleichen sich sowohl in den spezifischen Oberflächen als auch in den Porendurchmesserverteilungen und mittleren Porenradien. Da nur wenige Proben vermessen wurden, kann an dieser Stelle nur ein Einfluss des Tensids auf die Größe der Poren und deren Verteilung vermutet werden. Aus der Gestalt und dem Verlauf der Kurve des t - plots von Abbildung 6.54 lassen sich zwei Aussagen treffen, die die oben getroffenen Feststellungen untermauern.

- Die Proben weisen eine geringe Mikroporösität auf (Mikroporen : Radien $< 2\text{nm}$). Der bei geringem adsorbierten Volumen rechtsgekrümmte Kurvenverlauf spricht dafür.
- Der bei hohem adsorbierten Volumen linksgekrümmte Kurvenverlauf deutet auf größere Poren hin (Mesoporen : Radien $= 2 - 50 \text{ nm}$).

6.10.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen sehr anschaulich die Porosität der Aerogele. Die folgenden REM-Aufnahmen geben die Oberfläche verschiedener Proben mit unterschiedlichen Mengen Glykolester und 40 Gew.-% $C_{12}E_5$ wieder. Die Aerogele wurden durch überkritische Trocknung aus nassen Gelen hergestellt. Bei der Gelierung diente eine durch das Ma-

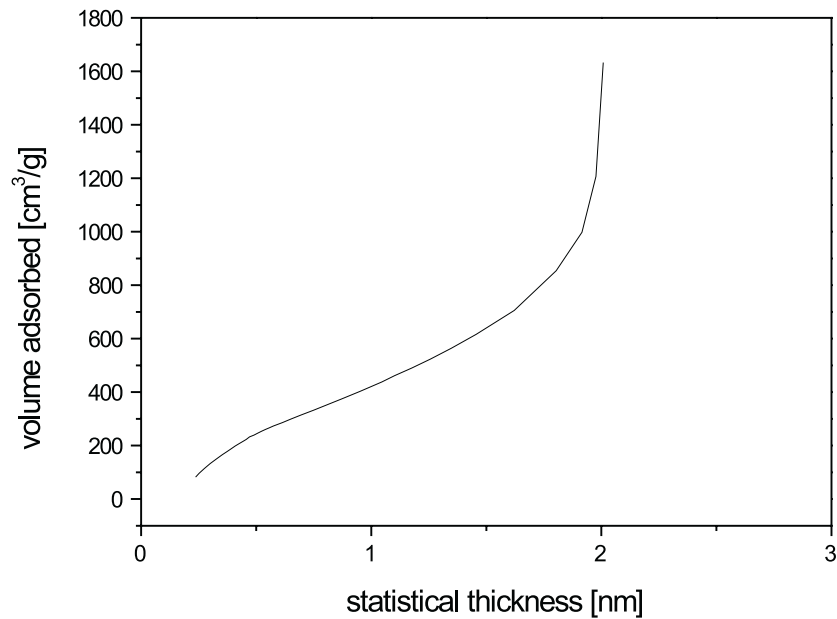


Abbildung 6.54: Die Abbildung zeigt beispielhaft die Gestalt und den Verlauf des t - plots für eine Probe mit 14 Gewichtsprozent Prekursor.

gnetfeld orientierte lamellare Phase als Templat. Ob die ausgerichtete lamellare Phase einen Einfluss auf die Porenstruktur, -form und -größe hat, sollte durch REM - Aufnahmen geklärt werden. Die Probenoberfläche wurde dazu bis zu 100000 fach vergrößert. Die 100000 fache Vergrößerung einer Probe aus 10 Gew.-% Glykolester und 40 Gew.-% $C_{12}E_5$ veranschaulicht sehr deutlich, dass sich die Partikel der Probe teilweise zu größeren Agglomerationen zusammenschließen. Die Bildung dieser Zusammenschlüsse führt zu vereinzelten größeren Poren, die man auf der Aufnahme 6.55 gut als dunkle Flecken erkennen kann.

Insgesamt erscheint die vollständige Oberfläche der Probe aber, trotz der stellenweise gröberen Textur über eine größere Fläche hin betrachtet relativ homogen (siehe 6.57). Zusammenfassend bedeutet dies, dass die als eine Art Schablone wirkende lamellare Phase keinen wesentlichen Einfluss auf das Po-

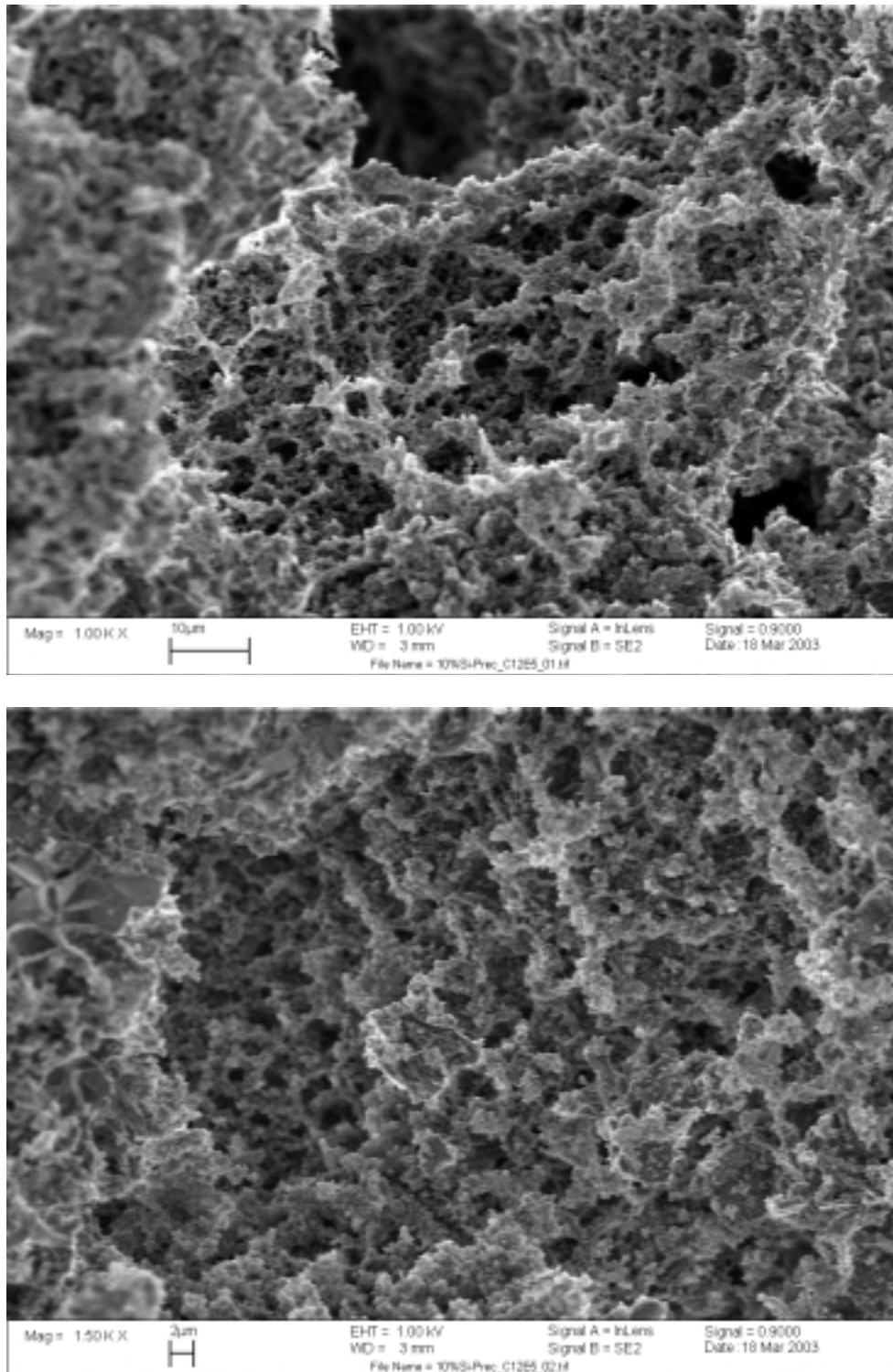
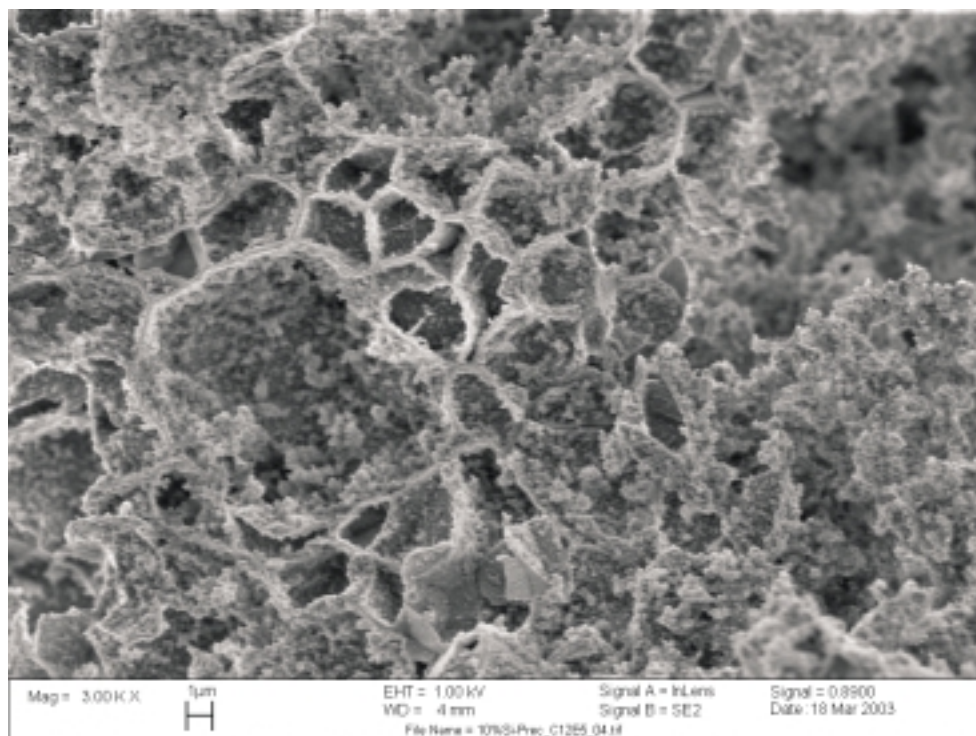
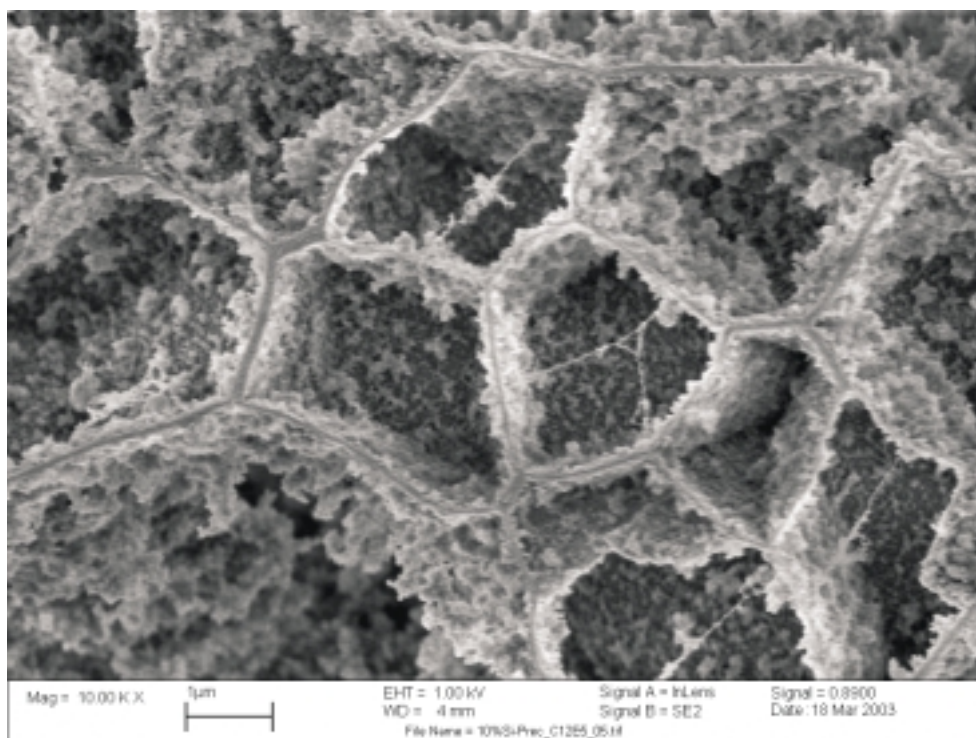
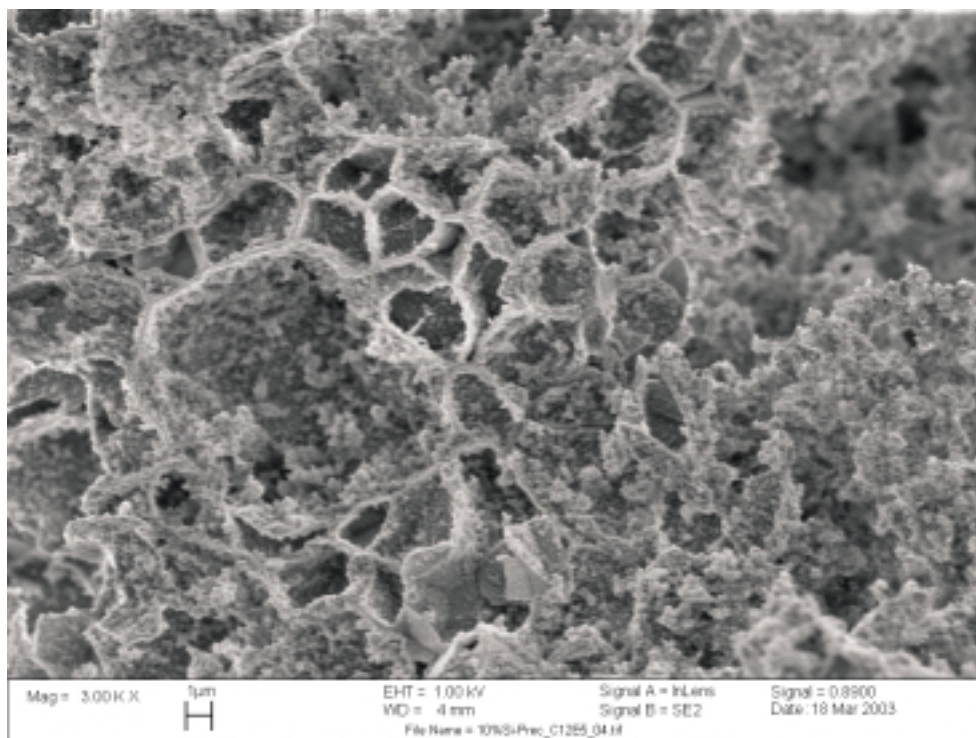


Abbildung 6.55: Die folgenden REM-Aufnahmen geben die Oberfläche einer Probe mit 10 Gew.-% Glykolester und 40 Gew.-% $C_{12}E_5$ wieder. Die Aerogele wurden durch überkritische Trocknung aus nassen Gelen hergestellt. Bei der Gelierung diente eine durch das Magnetfeld orientierte lamellare Phase als Templat.





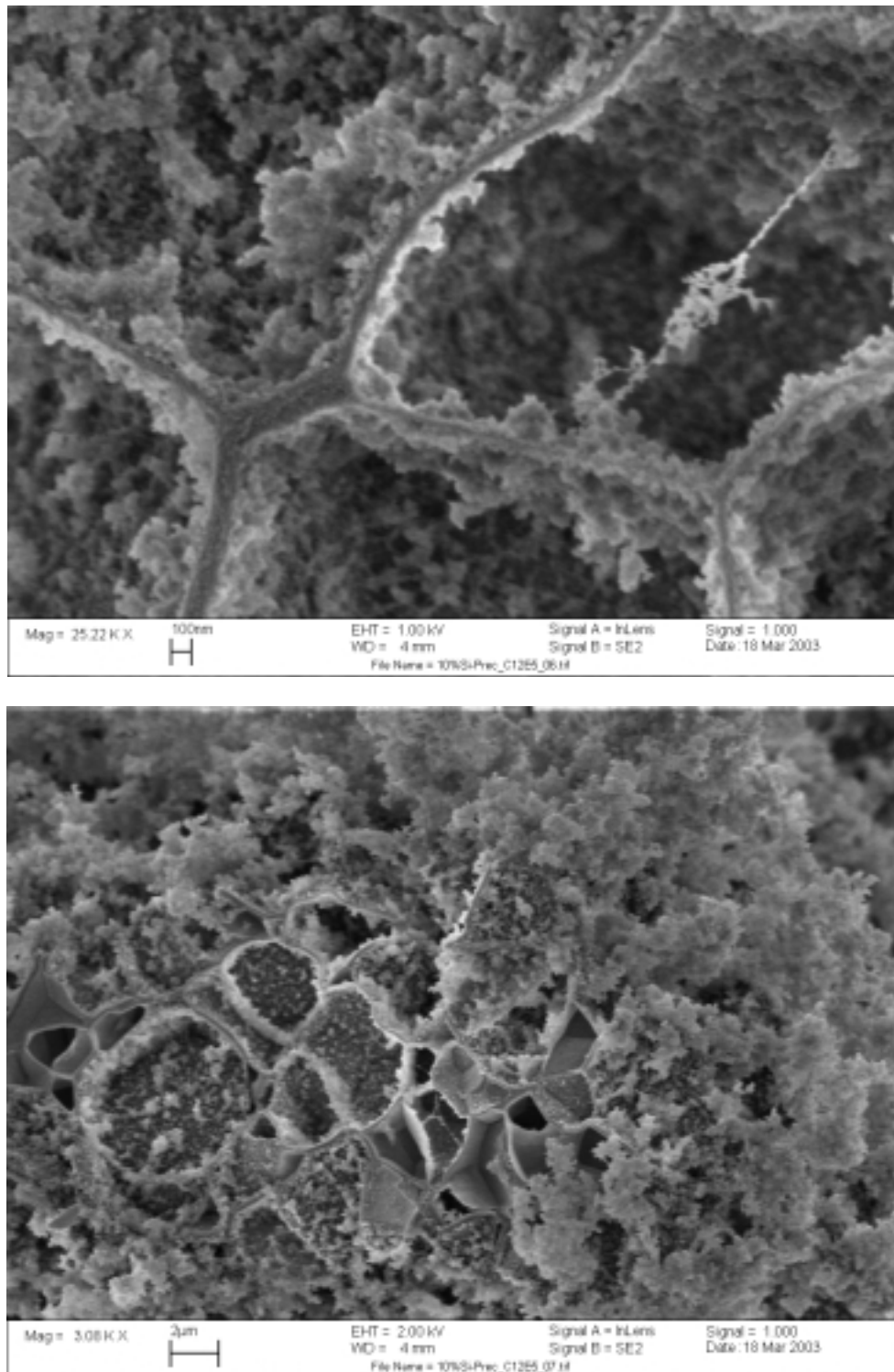


Abbildung 6.56: Die sechs REM-Aufnahmen der vorangegangenen Seiten geben die Oberfläche einer Probe mit 10 Gew. – % Glykolester und 40 Gew. – % $C_{12}E_5$ wieder. Die Aerogele wurden durch überkritische Trocknung aus nassen Gelen hergestellt. Bei der Gelierung diente eine durch das Magnetfeld orientierte lamellare Phase als Templat.

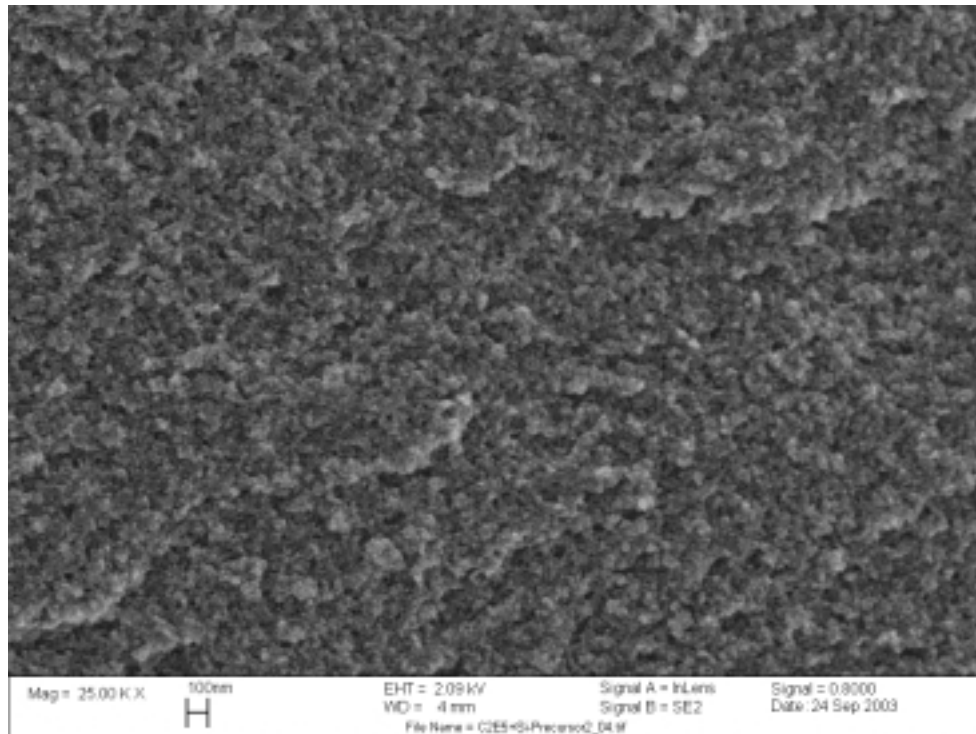


Abbildung 6.57: Die folgende REM-Aufnahme gibt die Oberfläche einer Probe mit 10 Gew.-% Glykolester und 40 Gew.-% $C_{12}E_5$ wieder. Die Aerogele wurden durch überkritische Trocknung aus nassen Gelen hergestellt. Bei der Gelierung diente eine durch das Magnetfeld orientierte lamellare Phase als Templat.

rendesign hatte. Ein Grund dafür kann sein, dass der Si - Prekursor allein schon viel zu große Poren bildet. Denn je geringer der Prekursorgehalt ist, desto größer ist der mittlere Porendurchmesser. Da die untersuchten Proben einen eher geringen Prekursorgehalt aufweisen, sind die Poren noch zu groß und der Templateffekt der lamellaren Phase kann nicht ausgenutzt werden. Ein Ziel muss daher sein, den Prekursorgehalt zu erhöhen. Dabei treten aber erneute Schwierigkeiten auf. Denn bei einem größeren Prekursorgehalt bleibt während der Gelierung die Tensidphase nicht stabil. D.h. man muss genau den Prekursorgehalt finden, bei dem eine optimale Gelierung stattfinden kann. Weitere untersuchte Proben weisen durchaus Strukturen auf, die auf einen Templateffekt der lamellaren Phase hindeuten könnten. Bei-

spielsweise zeigt die Aufnahme der Abbildung 6.56 eine Wabenstruktur, die durch die Bilayer der lamellaren Phase verursacht worden sein könnte. Die Waben bestehen aus fünfwändigen Hohlräumen gleicher Größe. Sie sind von der normalen körnigen Struktur umgeben, die man von Aerogelen kennt, die aus reinem Glykolester hergestellt werden. In diesen Bereichen sieht man die bekannten Agglomerationen von Partikelteilchen.

Um die Porosität von Aerogelen einzustellen, ist es besonders wichtig, den Einfluss der verschiedenen Prozeßparameter zu verstehen. So haben Feststoffgehalt, Phasenverhalten und -zusammensetzung, der als Templat fungierenden Tensidaggregate sowie Trocknungsart einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung eines stabilen Netzwerkes. Die Optimierung dieser Parameter erfordert zahlreiche Untersuchungen. Da aber der Prekursorgehalt auf maximal 18 Gewichtsprozent begrenzt bleiben muss, damit die flüssigkristalline Phase nicht zerstört wird, fällt eine entscheidende Einflussgröße, um die Porosität des Materials einstellen zu können, weg.

6.10.4 Thermogravimetrische Untersuchungen

Weitere Informationen über die überkritisch getrockneten Gele können aus thermogravimetrischen Untersuchungen (TG) gezogen werden (siehe Abbildung 6.58). Im ersten Bereich der Kurven (bis 150°C) entweicht adsorbiertes Wasser. Diese Desorption macht sich in einem Masseverlust von maximal 5 % bemerkbar. Generell verzeichnen Proben mit geringerem Glykolestergehalt einen kleineren Masseverlust aufgrund einer kleineren adsorbierten Wassermenge. Sind die Proben aber sehr trocken, bemerkt man keinen großen Masseverlust in diesem ersten Bereich. Dies ist hier beispielhaft an der Probe mit 12 Gewichtsprozent Prekursor zu erkennen. Diese Probe zeigt in diesem ersten Teil des Kurenverlaufs gegen die allgemeine Regel so gut wie keinen Masseverlust. Im zweiten Bereich der Heizkurve (200 - 600°C) tritt ein weiterer Masseverlust auf, weil organische Komponenten wie z.B. zugesetzte Tenside etc. entweichen. Man sieht anhand der steiler verlaufenden Kurven, dass die Proben mit geringerem Glykolestergehalt am stärksten an Masse

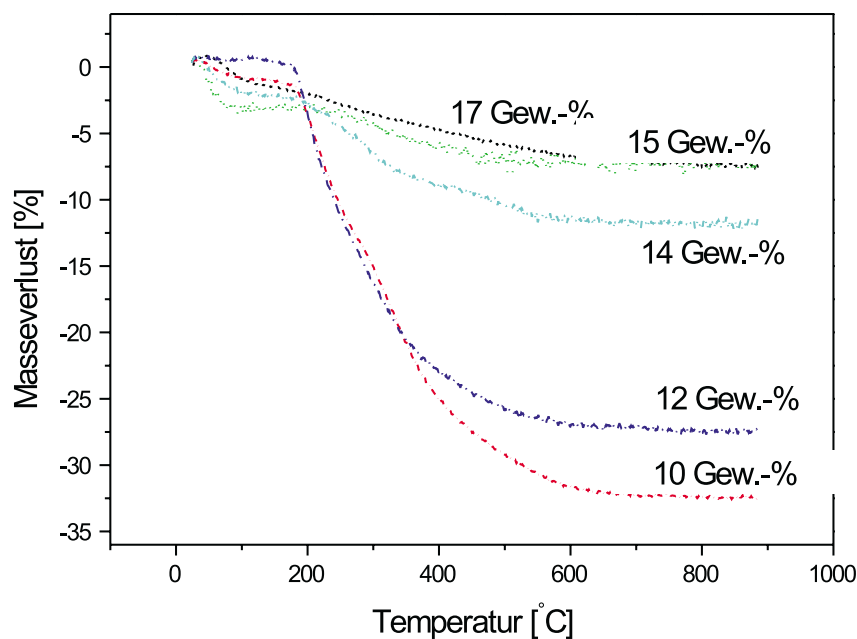


Abbildung 6.58: Thermogravimetrische Messungen an getrockneten Gelen mit Tensidzusatz (40 Gew.-% $C_{12}E_5$) und unterschiedlichen Mengen Prekursor.

verlieren. Proben mit höherem Glykolestergehalt weisen dagegen einen kleineren Masseverlust auf. Das Tensid wurde beim Wässern und Trocknen also nicht vollständig entfernt. Sehr wahrscheinlich wird das Tensid bei einem geringerem Glykolestergehalt leichter entfernt, was bei diesen Proben zu einem dreimal größerem Massenverlust führt (Proben mit 10 und 12 Gew.-% Prekursor).

6.11 Das System $C_{12}E_7$ und Hexanol

Um eine geeignete Templatphase für die Herstellung mesoporöser Materialien zu erhalten, wurden weitere Tensidsysteme untersucht. Es wurde das Phasenverhalten einer 100 mM $C_{12}E_7$ - Lösung in Abhängigkeit vom Kotensid Hexanol und einem weiteren Tensid ($C_{14}DMAO$ oder C_{14} - *Betain*) bzw. von Laurinsäuremethylester/Laurinsäure untersucht. Wie man anhand der

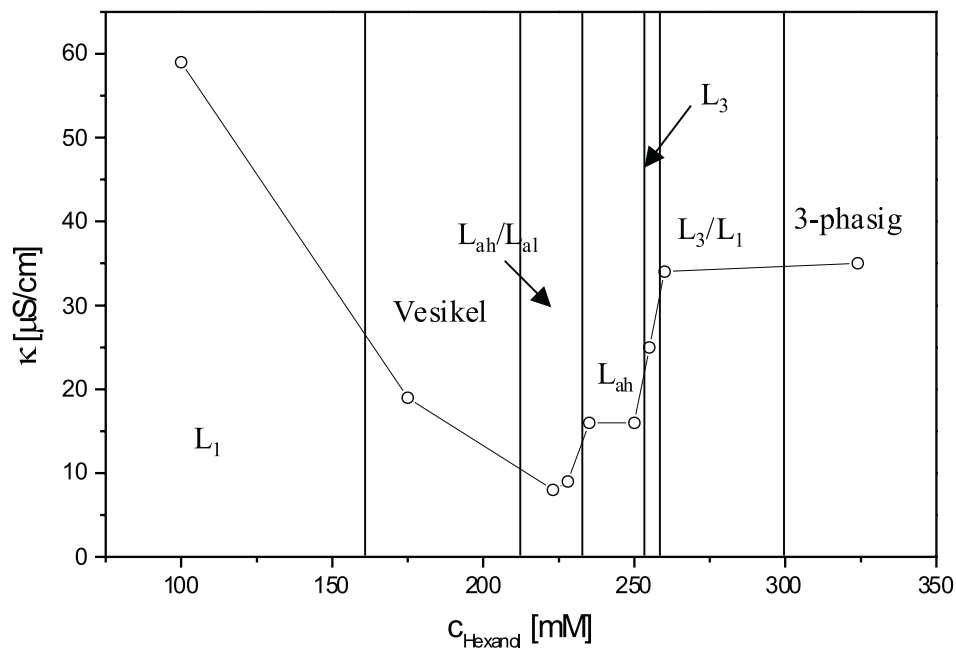


Abbildung 6.59: Phasenverhalten einer 100 mM Lösung des ternären Systems $C_{12}E_7$, Hexanol, Wasser bei unterschiedlichen Kotensidkonzentrationen.

Abbildung 6.59 erkennt, gelangt man mit zunehmendem Hexanolgehalt von einer L_1 - Phase in eine Vesikelfase und über eine L_{al} / L_{ah} - Phase und eine lamellare Phase in die L_3 - Phase. An diese L_3 - Phase schließt sich ein Zweiphasengebiet an, das bei einer noch höheren Hexanolkonzentration in ein Dreiphasengebiet übergeht.

Die L_3 - Phase wurde jeweils mit

- $C_{14}DMAO$

- Laurinsäuremethylester bzw. Laurinsäure
- C_{14} – Betain

versetzt. Ziel der Untersuchungen war es, ein geeignetes System zu finden, das wie das System $C_{14}DMAO$, n – Hexanol, H_2O und $HCOOCH_3$ durch Protonierung von einer Spongephase in eine lamellare Phase überführt werden kann, das aber eine bessere Verträglichkeit mit dem Prekursor zeigt.

6.11.1 $C_{12}E_7$, Hexanol und $C_{14}DMAO$

Zur L_3 - Phase aus $C_{12}E_7$ (100 mM) und Hexanol (254 mM) wurden unterschiedliche Mengen $C_{14}DMAO$ zugegeben (siehe Abbildung 6.60). Läuft die-

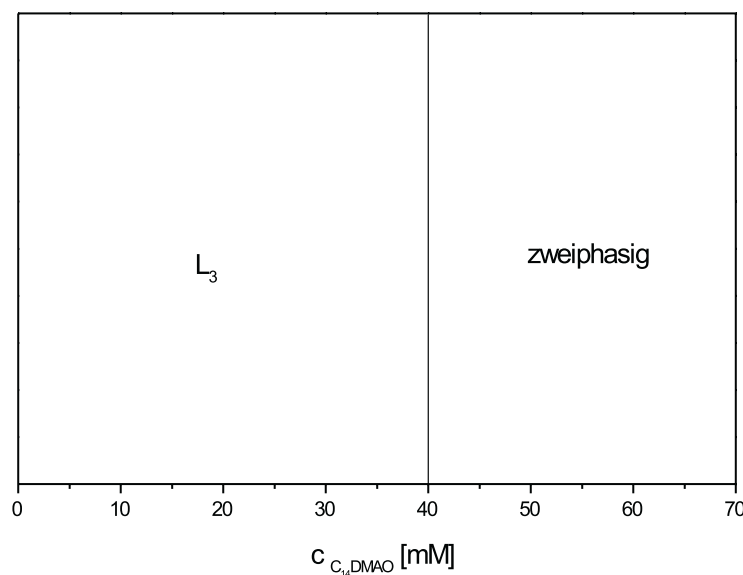


Abbildung 6.60: Eine L_3 - Phase aus $C_{12}E_7$ (100 mM) und Hexanol (254 mM) wurde mit unterschiedlichen Mengen $C_{14}DMAO$ versetzt. Die L_3 - Phase blieb bis zu einer $C_{14}DMAO$ - Konzentration von 40 mM stabil.

se Reaktion in Anwesenheit eines Magnetfeldes ab, kann auch dieses System

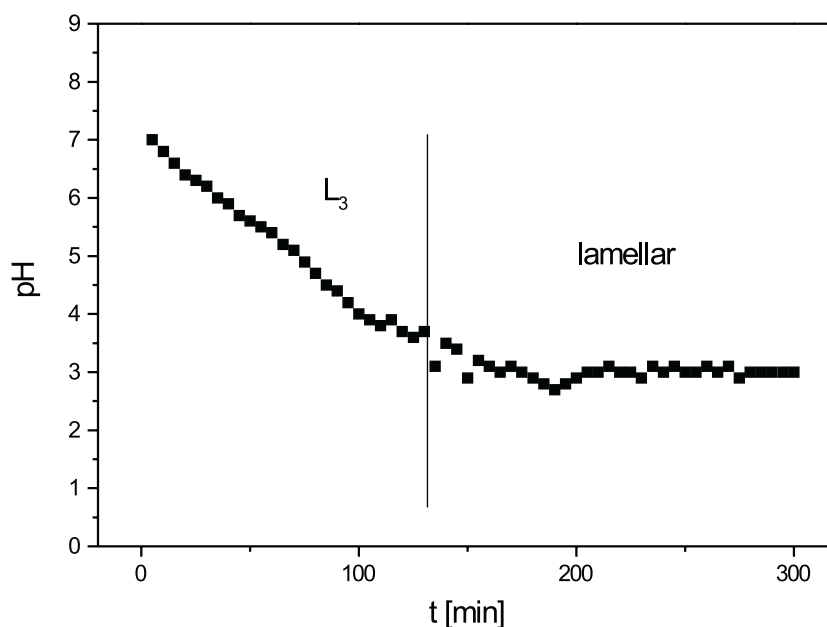


Abbildung 6.61: *pH - Wert - Änderung einer Probe aus 100 mM $C_{12}E_7$, 254 mM Hexanol, 10 mM $C_{14}DMAO$ und 10 mM Ameisensäuremethylester beim Übergang von der Spongephase zur lamellaren Phase.*

vollständig orientiert werden. Die L_3 - Phase bleibt bis zu einer $C_{14}DMAO$ - Konzentration von 40 mM stabil. Nach 10 bis 20 min wurde bei den Proben mit 40 mM, 35 mM und 30 mM $C_{14}DMAO$ eine leichte Doppelbrechung sichtbar. Die Phasen wurden lamellar. Durch Zugabe von etwas Hexanol konnte jedoch erneut eine Sponge - Phase hergestellt werden. Die so nachgestellten Proben blieben über mehrere Wochen und länger stabil. In weiteren Experimenten sollte nun festgestellt werden, ob durch eine Protonierung des Systems eine Phasenumwandlung von einer L_3 - Phase zu einer lamellaren Phase stattfindet. Analog zum System $C_{14}DMAO$, n - Hexanol und $HCOOCH_3$ soll die Protonierung durch den Ameisensäuremethylester ausgelöst werden. Im Anschluss an die Hydrolyse des Esters und Aufladung des Systems wurde der Phasenübergang von der L_3 - Phase zur lamellaren Phase

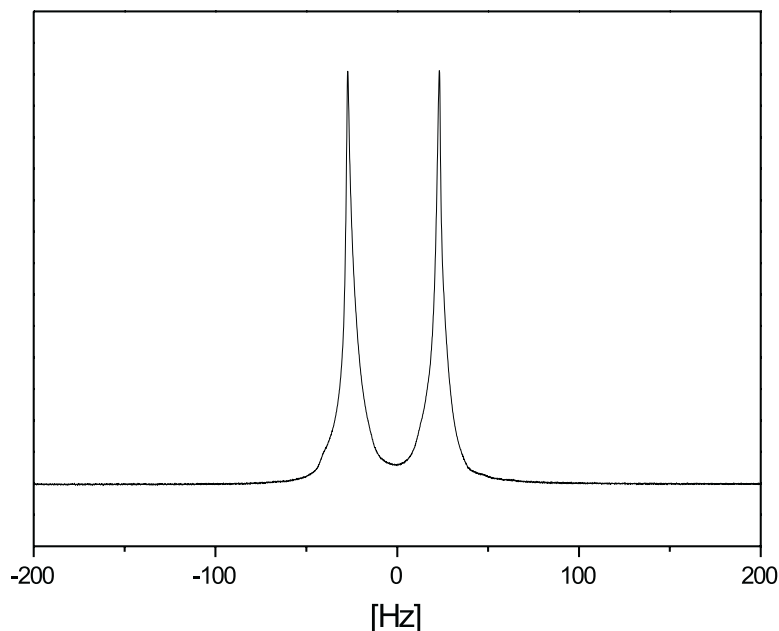


Abbildung 6.62: Das Dublett der lamellaren Phase aus 100 mM $C_{12}E_7$, 254 mM Hexanol, 10 mM $C14DMAO$ und 10 mM Ameisensäuremethylester zeigt eindeutig, dass die Bilayer durch das Magnetfeld einheitlich ausgerichtet wurden.

mit pH - Wertmessungen untersucht. Der pH - Wert sinkt während des Überganges von der Spongephase zur lamellaren Phase von 7 in der Spongephase auf 3 in der lamellaren Phase (siehe Abbildung 6.61). Durch die Hydrolyse des Esters und die entstehende Säure wird das ganze Reaktionsmedium sauer. Die Ergebnisse zeigen, dass nach Ablauf der Hydrolysereaktion des Esters und Protonierung des Systems die lamellare Phase gebildet wird. 2H - NMR - Messungen (siehe Abbildung 6.62) mit D_2O als Sonde zeigen, dass die Bilayer der Phase einheitlich ausgerichtet werden. Das Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von 50 Hz beweist dies eindeutig. Dadurch kann auch dieses System für eine Templatsynthese in Betracht gezogen werden.

Laurinsäure bzw Laurinsäuremethylester [mM]	bei Laurinsäure NH_3	bei Laurinsäuremethylester $NH_3/NaOH$
5	5	5/5
10	10	10/10
15	15	15/15
20	15	20/20
25	15	25/25
30	15	30/30
35	15	35/35
40	15	40/40
50	20	50/50

Tabelle 6.14: Konzentrationen für die Herstellung der lamellaren Phase aus $C_{12}E_7$ (100 mM) und Hexanol (254 mM), Laurinsäure bzw. Laurinsäuremethylester und NH_3 bzw. $NH_3/NaOH$.

6.11.2 $C_{12}E_7$, Hexanol und Laurinsäure bzw. Laurinsäuremethylester

Zur L_3 - Phase aus $C_{12}E_7$ (100 mM) und Hexanol (254 mM) wurden unterschiedliche Mengen Laurinsäure zugegeben (siehe Tabelle 6.14). Die L_3 - Phase blieb bis zu einer Laurinsäurekonzentration von 25 mM stabil. Größere Mengen Laurinsäure konnten nicht vollständig gelöst werden (30 mM, 40 mM, 50 mM Laurinsäure etc.). Zu den einzelnen Ansätzen wurde NH_3 gegeben (siehe Tabelle 6.14). Durch die anionische Aufladung kommt es zur Ausbildung einer klassischen lamellaren Phase aus gestapelten Bilayern. Auch die Proben, bei denen die Laurinsäure nicht vollständig gelöst werden konnte, zeigten die für lamellare Phasen charakteristische Doppelbrechung aus einzelnen Domänen. Die Versuche wurden mit Laurinsäuremethylester anstelle der Laurinsäure durchgeführt. Die Hydrolyse des Laurinsäuremethylesters wurde hier durch Zugabe von NaOH gestartet. Nach ca. 50 bis 60 min wurde die Lösung doppelbrechend. Auch bei diesem System ist es möglich, durch

eine kinetische Reaktion von einer Schwammphase in eine lamellare Phase zu gelangen. Der Phasenübergang wurde auch hier mit einer pH - Wert - Messung verfolgt (siehe Abbildung 6.63). Hier sinkt der pH - Wert von 10.5 in der Spongephase auf 7.7 in der lamellaren Phase (siehe Abbildung 6.65). 2H - NMR - Messungen, durch die der Phasenübergang leicht verfolgt wer-

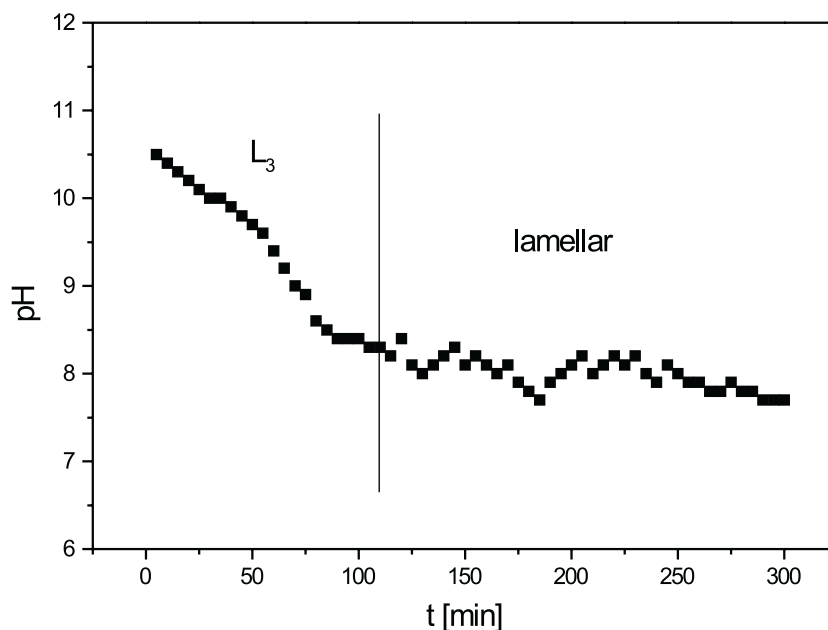


Abbildung 6.63: pH - Wert - Änderung einer Probe aus 100 mM $C_{12}E_7$, 254 mM Hexanol, 10 mM Laurinsäuremethylester, 10 mM NH_3 und 10 mM NaOH beim Übergang von der Spongephase zur lamellaren Phase.

den kann, zeigen außerdem, dass auch dieses System durch das Magnetfeld einheitlich orientiert werden kann (siehe Abbildung 6.64). Sollte das System durch den Si - Prekursor nicht gestört werden, kann auch dieses System als Templat bei der Herstellung mesoporöser Materialien eingesetzt werden.

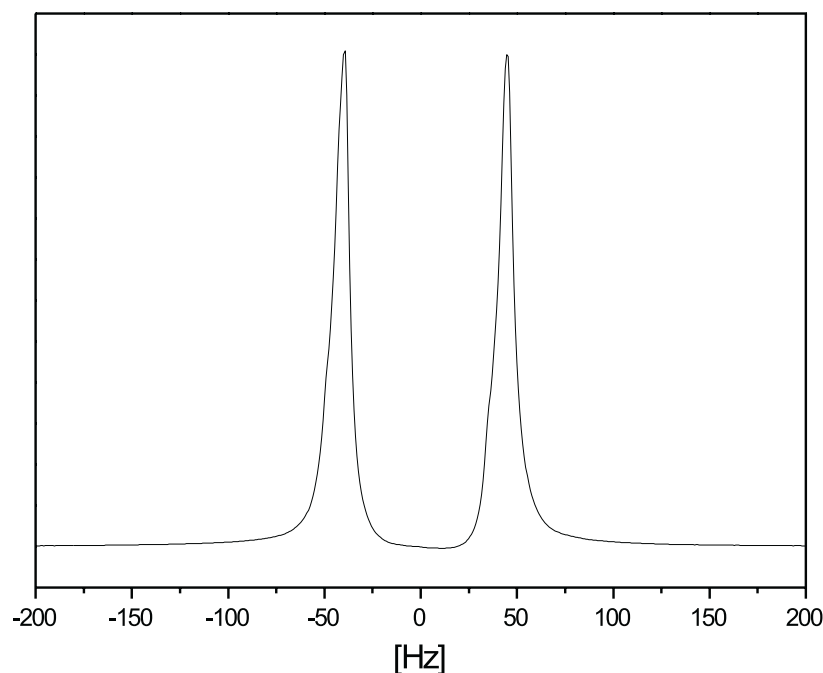


Abbildung 6.64: Das Dublett der lamellaren Phase aus 100 mM $C_{12}E_7$, 254 mM Hexanol, 10 mM Laurinsäuremethylester, 10 mM NH_3 und 10 mM NaOH zeigt eindeutig, dass die Bilayer durch das Magnetfeld einheitlich ausgerichtet wurden

6.11.3 $C_{12}E_7$, Hexanol und C_{14} - Betain

Zur L_3 - Phase aus $C_{12}E_7$ (100 mM) und Hexanol (254 mM) wurden unterschiedliche Mengen C_{14} - Betain zugegeben. Die L_3 - Phase blieb bis zu einer Konzentration von 50 mM C_{14} - Betain stabil. Nach der Zugabe von Ameisensäuremethylester und Hydrolyse des Esters war das Ziel durch Protonierung des Betains von der Spongephase in die lamellare Phase zu gelangen. Allerdings bildete sich keine lamellare Phase. Der Grund dafür ist, dass die Ameisensäure nicht sauer genug ist, um das C_{14} - Betain zu protonieren. Durch die Verwendung einer anderen stärkeren Säure kann die durch die Hydrolyse von Ameisensäuremethylester zur Ameisensäure und anschließen-

de Protonierung des Systems ausgenützte kontrollierbare Kinetik nicht mehr genutzt werden.

Umsetzung der Phasen mit dem Si - Prekursor

Die oben aufgeführten lamellaren und hexagonalen Phasen haben sich bereits erfolgreich ausrichten lassen. Als Templat in Verbindung mit dem Glykolester der Orthokieselsäure können diese Systeme allerdings nicht verwendet werden, da keine einphasigen Mischungen erhalten werden können. Die flüssigkristalline Phasen der Systeme werden bei Zugabe des Glykolesters zerstört.

6.12 PTFE - Fibrillenlösung und Si - Prekursor

Als weiteres Beispiel, um eine geeignete Templatphase für die Herstellung mesoporöser Materialien zu erhalten, wurde der Si - Prekursor mit PTFE - Fibrillen versetzt. Die verwendeten PTFE - Fibrillen wurden mittels Emulsionspolymerisation hergestellt. Die gestreckten PTFE - Ketten sind in der Fibrille parallel mit einem definierten Abstand von 4.9 \AA angeordnet. Die einzelnen Ketten weisen dabei Molekulargewichte zwischen 25000 und 60000 $\frac{g}{mol}$ auf. Die Länge der PTFE - Fibrillen beträgt bis zu $20 \text{ }\mu\text{m}$. Außerdem sind die Fibrillen nach der Gelierung auch wieder aus den Probenkörpern zu entfernen. Da sich die PTFE - Fibrillen - Dispersionen im Magnetfeld und Scherfeld orientieren lassen, können auch sie als organisches Templat zur Synthese hochgeordneter Hybridmaterialien eingesetzt werden. Da sich die PTFE - Fibrillen sehr leicht und schnell im Magnetfeld orientieren lassen, ist eine Orientierung der Fibrillen auch in Mischungen mit dem Prekursor möglich, solange dieser noch nicht fest geliert ist. Die verwendete Dispersion, mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-%, läßt sich in jedem Verhältnis mit dem Si - Prekursor mischen. Aufgrund der einsetzenden Hydrolyse des Prekursors ist dabei eine deutliche Wärmeentwicklung zu beobachten. Die anfangs noch flüssigen Mischungen sind wie die PTFE - Fibrillen - Dispersion strömungsdoppelbrechend.

6.12.1 Charakterisierung der Gele und Gelierdauer

Der Si - Prekursor (immer 50 Gew.-%) wurde mit unterschiedlichen Mengen einer PTFE - Fibrillen - Lösung (10 Gew.-%) vermischt. Die entstandenen Gele waren klar und leicht bläulich. Zwischen gekreuzten Polfiltern wurde beim Schütteln der flüssigen Probe eine Strömungsdoppelbrechung sichtbar, weil die Fibrillen durch die Bewegung einheitlich ausgerichtet wurden. Nach einigen Wochen konnte man bei den gelierten Proben eine leichte Schrumpfung feststellen. Die Gele lösten sich dabei sehr gut von der Glaswand, waren nicht zerbrochen und zeigten keine Risse. Der Graph der Abbildung 6.65

Si - Prekursor [Gew.-%]	PTFE - Fibrillenlösung [Gew.-%]	nasses Gel	getrocknetes Gel
50	5	klar	weiß
50	10	klar, bläulich	weiß
50	15	klar, bläulich	weiß
50	20	klar, weißbläulich	weiß
50	25	klar, weißbläulich	weiß
50	30	klar, weißbläulich	weiß
50	35	klar, weißbläulich	weiß
50	40	klar, weißbläulich	weiß
50	45	klar, weißbläulich	weiß
70	5	klar,	
70	10	klar,	

Tabelle 6.15: Beurteilung von Proben vor und nach der überkritischen Trocknung

veranschaulicht, dass die Gelierdauer mit zunehmendem PTFE - Gehalt ansteigt. Sie liegt um ein vielfaches höher als die Gelierdauer des reinen Prekursors ohne Additiv. Eine Probe mit 50 Gew.-% Si - Prekursor geliert bei einer Temperatur von 25 °C innerhalb von 200 min, während sich die Gelierung einer Probe mit 50 Gew.-% Si - Prekursor und 5 Gew.-% PTFE - Fibrillenlösung über 400 min erstreckt. Dies zeigt, dass schon eine relativ kleine Menge PTFE - Fibrillen zu einer Verdopplung der Gelierzeit führt. Eine Erklärung hierfür wäre, dass die negative Ladung der PTFE - Fibrillen zu Abstoßungskräften führt, die eine schnellere Verknüpfung der Prekursor-moleküle verhindern. Zu beachten ist auch der erniedrigte pH - Wert. Der reine Glykolester hat einen pH - Wert von 5, eine wässrige Esterlösung mit 50 Gew.-% Ester einen pH - Wert von $\simeq 4.5$. Die 10 gewichtsprozentige PTFE - Fibrillen Lösung besitzt einen pH - Wert von 3. Dadurch sind die wässrigen Proben aus Prekursor und PTFE - Fibrillen alle sauer mit einem pH - Wert von ungefähr 3.5.

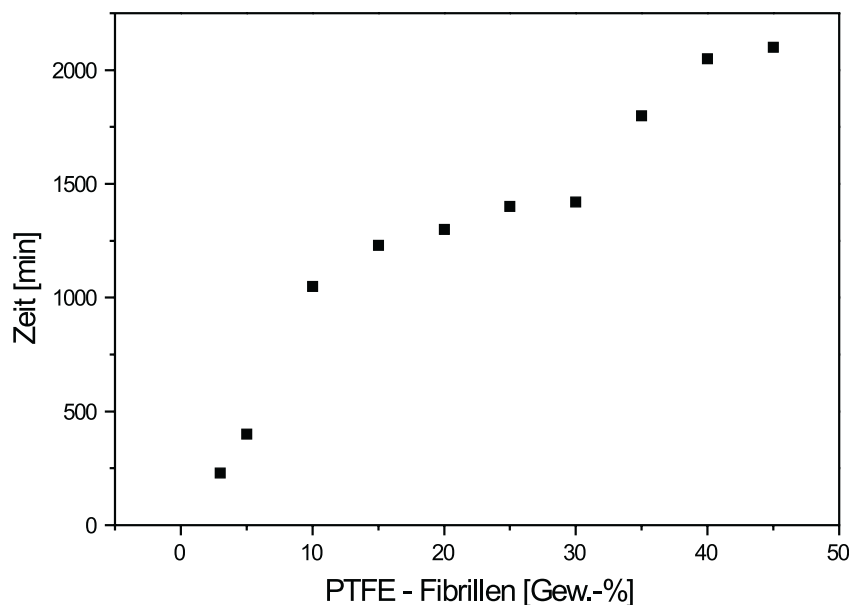


Abbildung 6.65: Die Graphik veranschaulicht die Gelierdauer von Gelen mit zunehmender PTFE - Menge.

6.12.2 Verhalten der Proben mit PTFE - Fibrillen im Magnetfeld

Für die Orientierungsexperimente wurden die Reaktionsmischungen aus PTFE - Fibrillen und Glykolprekursor in verschließbare Glasküvetten gefüllt und in ein Magnetfeld einer Stärke von 7 Tesla positioniert. Nach der Gelierung wurden die Proben auf eine makroskopische Orientierung hin überprüft. Bei einer perfekten Ausrichtung der Fibrillen erscheint die Probe, zwischen gekreuzten Polarisatoren betrachtet pseudoisotrop, wenn der optische Direktor der Fibrillen parallel zur Blickrichtung verläuft. Wird eine solche Probe dann um 90° gedreht, steht der Direktor senkrecht zur Blickrichtung und die Probe erscheint dann doppelbrechend. Da die Proben nach dem Gelieren diese Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigen (siehe

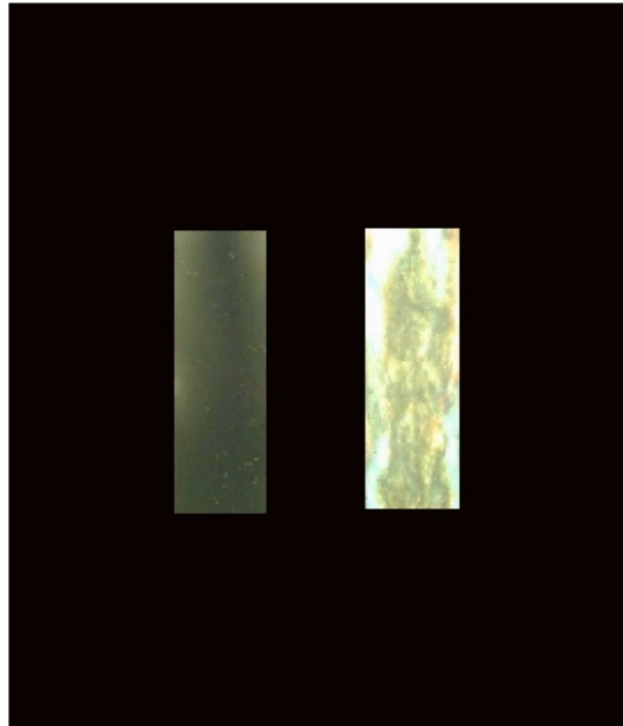


Abbildung 6.66: PTFE - Fibrillen im Si - Gel eingebettet (15 Gew.-% PTFE, 50 Gew.-% Si - Prekursor). Die Fibrillen wurden durch ein Magnetfeld einheitlich ausgerichtet. Die Probe erscheint durch gekreuzte Polarisatoren fast pseudoisotrop (links), wenn der optische Direktor der Fibrillen parallel zur Blickrichtung verläuft. Dieselbe Probe wird durch eine 90° Drehung doppelbrechend (rechts), da dann die Direktoren senkrecht zur Blickrichtung stehen. Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt (Breite 0.75 cm, Höhe 3 cm) der fotografierten Küvetten.

Abbildung 6.66) kann davon ausgegangen werden, dass die Orientierung der PTFE - Fibrillen durch das Magnetfeld während und nach der Gelierung aufrechterhalten werden kann.

Allerdings bleibt die durch das Magnetfeld erzwungene Orientierung außerhalb des Magnetfeldes nicht sehr lange bestehen. Alle PTFE - Fibrillen ändern relativ schnell ihre einheitliche Orientierung, sobald der Einfluss des Magnetfeldes nicht mehr da ist. Die Porenstruktur des Gels läßt es zu, dass sich die PTFE - Fibrillen umgruppieren können, wenn der Einfluss des Magnetfeldes sie nicht mehr in einer einheitlichen Orientierung hält. Selbst bei Prekursorkonzentrationen von 70 Gew.-% und mehr ist eine dauerhafte Orientierung der Fibrillen auf diese Weise nicht möglich. Das bedeutet, dass kein effektiver Templateffekt durch die PTFE - Fibrillenlösung zu erzeugen ist. Die Porenstruktur des Gels aus dem Si - Prekursor ist zu grob. Der Einfluss der Fibrillen als Templatphase auf die Struktur des Gels ist nicht ausreichend genug.

6.13 PTFE - Fibrillenlösung, A_1 und Si - Prekursor

In weiteren Experimenten wurden die PTFE - Fibrillen mit N - Trimethoxysilyl - N,N,N - trimethylammoniumchlorid = A_1 gemischt. Da die A_1 - Moleküle positiv geladen sind, werden sie sich bevorzugt um die negativ geladenen PTFE - Fibrillen gruppieren. Durch die Anlagerung der positiv geladenen Moleküle vergrößert sich der Platzbedarf der Fibrillen. Der Einfluss auf die Porenstruktur des Gels ist dadurch stärker. Außerdem bieten die Methoxy - Gruppen der A_1 - Moleküle einen Verknüpfungspunkt mit dem Si - Prekursor. Dieser soll gezwungen werden, um diese Agglomerate zu gelieren, die als eine Art Schablone für die Porenstruktur der Gele fungieren sollen. Durch die Verknüpfungen sollen die Fibrillen darüber hinaus auch außerhalb des Magnetfeldes ihre einheitliche Orientierung beibehalten, die ihnen während des Gelierungsprozesses im Magnetfeld auferzungen wurde. In Tabelle 6.16 sind

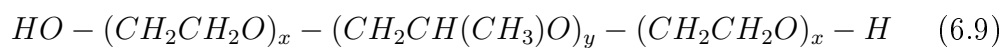
Si - Prekursor [Gew.-%]	PTFE - Fibrillen [Gew.-%]	A_1 [Gew.-%]
50	1	0.1
50	3	0.1
50	5	0.1
50	10	0.1
50	15	0.1

Tabelle 6.16: Gele mit PTFE - Fibrillen und A_1

die Ansätze der hergestellten Proben aufgelistet. Die unterschiedlichen PTFE - Fibrillenlösungen und A_1 - Mischungen wurden immer mit 50 Gew.-% Si - Prekursor versetzt. Durch Zugabe von Wasser wurden Gele hergestellt. Allerdings flockte nach der Gelierung nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag aus, der sich später am oberen Rand des festen Gels absetzte. Die Gelierzeiten sind durch den zusätzlichen A_1 - Gehalt noch viel länger als Proben die nur aus Prekursor und PTFE - Fibrillen hergestellt wurden (siehe Abbildung 6.67). Auch Ansätze mit unterschiedlichen Mengen A_1 zeigen keine anderen Ergebnisse. Vielmehr verlängern sich die Gelierzeiten noch weiter durch den steigenden A_1 - Gehalt. Auch die hier untersuchte Templatphase zeigt Mängel in der praktischen Anwendung, da die Gele einen weißen Niederschlag bilden, bzw. die Gele bei einem höheren A_1 - Gehalt nicht mehr fest werden.

6.14 PTFE - Fibrillenlösung, F127 und Si - Prekursor

Es wäre denkbar, PTFE - Fibrillen im Magnetfeld in einer Mischung aus PTFE - Fibrillen, Pluronic F127 und Si - Prekursor auszurichten. Pluronic F127 ist ein nichtionisches Blockcopolymer aus Propylenoxid und Ethylenoxid. Der Propylenoxidblock ist von zwei Ethylenoxidblöcken eingeschlossen.



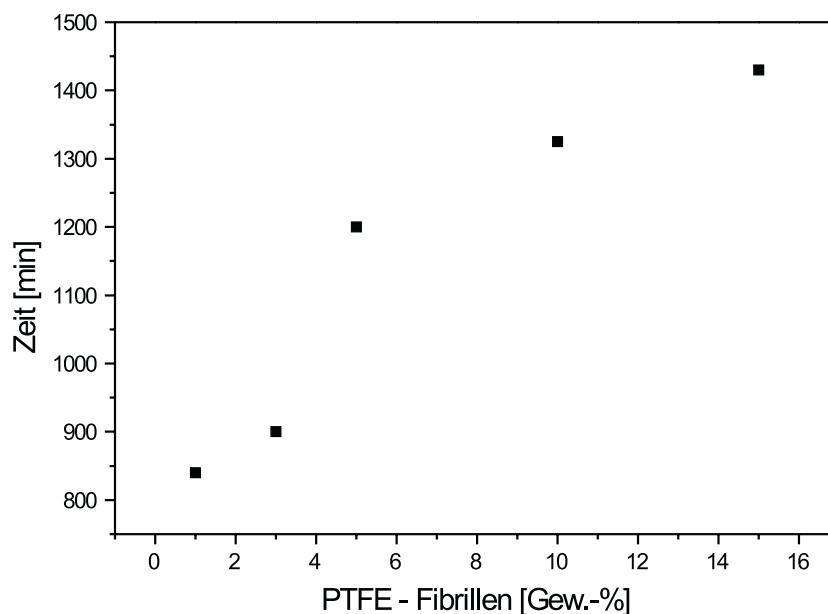


Abbildung 6.67: Die Graphik veranschaulicht die Gelierdauer von Gelen mit zunehmendem PTFE - Fibrillen Gehalt und 0.1 Gew.-% A_1 .

Eine F127 Lösung bildet im Konzentrationsbereich von 25 Gewichtsprozent bis 45 Gewichtsprozent zwischen 0 und 5 °C eine isotrope Phase. Bei Raumtemperatur geht diese isotrope Phase in eine kubische Phase über. Die Orientierung der Fibrillen im Magnetfeld könnte durch die kubische Aggregatstruktur von F127 fixiert werden, so dass sie noch außerhalb des Magnetfeldes bestehen bleibt. Vielleicht könnte diese geordnete Struktur dann auch im Gel festgehalten werden. Zu diesem Zweck wurde in weiteren Versuchen F127 mit PTFE - Fibrillen und unterschiedlichen Mengen Si - Prekursor vermischt (siehe Tabelle 6.17). Es wurden immer 10 Gew.-% PTFE - Fibrillen zugegeben. Der Gehalt an F127 wurde ebenfalls mit 25 Gewichtsprozent konstant gehalten. Der Prekursor wurde von 5 bis auf 50 Gewichtsprozent variiert. Beginnt man die Präparation einer Probe aus PTFE - Fibrillenlösung, F127 und Si - Prekursor bei 0 - 5 °C und erwärmt die Probe auf Raumtemperatur unter

Si - Prekursor [Gew. – %]	PTFE - Fibrillenlösung [Gew. – %]	F127 [Gew. – %]
5	10	25
7	10	25
10	10	25
15	10	25
20	10	25
25	10	25
30	10	25
35	10	25
40	10	25
45	10	25
50	10	25

Tabelle 6.17: Gele mit PTFE - Fibrillen und F127

dem Einfluss eines Magnetfeldes, erhält man einheitlich ausgerichtete PTFE - Fibrillen, die in die kubische Phase eingebaut und von dieser fixiert werden. Die so ausgerichteten Aggregate sollen als Schablone für die Porenstruktur des Gelkörpers dienen. Bei geringen Prekursormengen (1 - 7 Gew.-%) bleibt die Templatstruktur auch erhalten. Allerdings werden keine festen Gele gebildet, weil die Prekursormenge zu gering ist. Bei höheren Prekursormengen zwischen 10 und 15 Gewichtsprozent sind die Proben bei Raumtemperatur fest und klar, d.h. die kubische Phase bleibt auch bei solchen Prekursormengen bestehen. Allerdings beobachtet man, dass sich ein weißer Niederschlag bzw. Bodensatz bildet, wenn ein festes Gel entsteht. Zudem sind die fertigen Gele milchig und trüb. Wählt man die Prekursormenge über 15 Gewichtsprozent kann die kubische Phase nicht aufrecht erhalten bleiben. Die Gele sind außerdem ebenfalls milchig trüb und bilden einen weißen Niederschlag am Boden des Gelkörpers aus. Dadurch ist auch dieses Templatssystem für ein Geldesign nicht geeignet.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die einzigartigen optischen, akustischen und mechanischen Eigenschaften von Aerogelen entstehen durch die Kombination einer festen Matrix mit luftgefüllten Poren im Nanometerbereich.

Zielsetzung dieser Arbeit war es, den Zusammenhang zwischen der Chemie des Sol - Gel - Prozesses und der Struktur der Gele und andererseits zwischen der Struktur und den Eigenschaften der Aerogele aufzuzeigen. Dies erscheint insbesondere deswegen geboten, da trotz der bisherigen Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet die chemischen Zusammenhänge zwar im Ansatz bekannt sind, man von einem chemischen Design von Aerogel - Eigenschaften und Verständnis von Struktur - Eigenschaftsbeziehungen aber meist noch weit entfernt ist. Gerade deswegen hat aber die Synthese komplexer Hybridmaterialien in den letzten Jahren einen beachtenswerten Interessenszuwachs erhalten. Die aktuelle Forschung beschäftigt sich zunehmend mit hochgeordneten, porösen Materialien, die Poren im Nanometerbereich besitzen. Potentielle Anwendungsgebiete dieser Substanzklassen lassen sich vor allem im Bereich der Katalyse, Adsorbentien, Membranen und in der Filtrations- und Medizintechnik finden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auf der Basis von *SiO* nanostrukturierte, monolitische Festkörper mit Porendurchmessern von 5 bis 30 nm hergestellt. Dem Ziel, strukturierte Materialien mit Poren herzustellen, die das Material

vollständig durchdringen und einheitlich orientiert sind, konnte man sich nähern. Die Herstellung hochgeordneter, nanoporöser Materialien wurde durch ein neues Verfahren verwirklicht : Lyotrope Mesophasen aus stäbchenförmigen Aggregaten (hexagonale Phase) oder aus Bilayern (lamellare Phase) dienten als formbildende Vorstufen und damit als Schablone für die Poren bzw. Strukturen, während die umgebende Keramik über den Sol - Gel - Prozess erhalten wurde. Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit war deshalb die Untersuchung von Tensidphasen für die Templatsynthese. Der Schwerpunkt lag dabei vor allem darauf, ob diese Phasen im Magnetfeld orientierbar sind und ob der Si - Prekursor direkt in diese orientierten, aggregierten Tensidphasen eingebaut werden kann. Der Prekursor und die bei der Hydrolyse freigesetzten Produkte dürfen dabei die flüssigkristalline Struktur des Tensids nicht zerstören.

Untersuchungen mit den Systemen, C_{14} DMAO, Hexanol, Wasser, HCOOMe und C_{14} DMAO, Wasser, HCOOMe zeigen, dass lamellare Phasen und hexagonale Phasen vollständig im Magnetfeld ausgerichtet werden können. Durch eine neue Methode, bei der die strukturellen Umwandlungen bestimmter Phasen in Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ablaufen, wurden makroskopisch orientierte Phasen erhalten. Bei den oben erwähnten Systemen wurden die durch die Hydrolyse eines Esters induzierten Phasenübergänge von der L_3 - Phase zu lamellaren Phase und von der L_1 - Phase zur hexagonalen Phase ausgenutzt. Erstmals wurden diese Phasenübergänge und Orientierungsprozesse mittels 2H - NMR untersucht. Außerdem wurde der Hydratationseffekt untersucht und bestimmt, in welcher Weise sich die Phasen zum Magnetfeld ausrichten. Die Phasen dieses Systems zeigen leider keine Verträglichkeit mit dem Si - Prekursor. Schon kleine Mengen des Prekursors verursachten eine Phasenverschiebung, die nicht mehr zu regulieren war.

Weitere 2H - NMR - Studien zeigen Phasenübergänge des Systems $C_{12}E_5$, Wasser. Es wurden die Temperatur induzierten Phasenübergänge von der isotropen zur lamellaren und hexagonalen Phase verfolgt. Auch hier konnten komplett orientierte Phasen erzeugt werden. Zum ersten Mal wurden auch

orientierte Phasen nach Zugabe des Si - Prekursors erhalten. Es wurden Gele angefertigt, getrocknet und charakterisiert. Die hergestellten Gelkörper sind weißlich mit einer spezifischen Oberfläche von 700 - 800 m^2/g und Poren von 5 - 30 nm. Das Porensystem dieser Proben zeigt einige neuartige Strukturen (Wabenstruktur), ein Templateffekt konnte aber nicht nachgewiesen werden. Um eine geeignete Templatphase für die Herstellung strukturierter, nanoporöser Materialien zu finden, wurden noch weitere Templatsysteme mit PTFE - Fibrillen und anderen Tensidsystemen ($C_{12}E_7$ mit C_{14} DMAO oder Laurinsäure bzw. C_{14} - Betain) untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war es eine verbesserte Gelsynthese zu erreichen, um homogene, einphasige Gele synthetisieren zu können. Die Templatphasen konnten im Magnetfeld ausgerichtet werden und teilweise konnten auch Gele hergestellt werden. Aufgrund der großen Anzahl von Einflussgrößen (Trocknung, Templatphase, Glykolestergehalt etc.) sind weitere Untersuchungen nötig, um das vollständige Zusammenspiel der Faktoren zu erhalten. Die Gele aus dem Glykolester und den Tensidphasen mit den $C_{12}E_7$ - Mischungen sind inhomogen, da die Proben nicht einphasig bleiben, sondern einen Niederschlag bilden. Die Mischungen des Glykolesters mit der PTFE - Fibrillenlösung sind homogen und erscheinen vielversprechend. Die Fibrillen richten sich einheitlich im Magnetfeld aus. Sie sind in jedem Mengenverhältnis mit dem Prekursor mischbar und nach der Gelierung leicht aus dem Gelkörper zu entfernen. Ein Nachteil besteht allerdings darin, dass sich die Fibrillen sofort umorientieren, wenn die gelierte Probe aus dem Magnetfeld entfernt wird. D.h. die Fibrillen sind nicht fest genug in das Gelnetz eingebaut worden. Ein Templateffekt der Fibrillen auf die Struktur der Gele ist dadurch nicht gegeben. Zusätzliche Blockcopolymere F127 oder geladene N - Trimethoxysilyl - N,N,N - trimethylammoniumchlorid - Moleküle, die helfen die Fibrillen zu fixieren, könnten den Templateffekt der PTFE - Fibrillen verstärken. Erste Versuche wurden auch hier unternommen. Die hergestellten Gele bilden einen weißen Niederschlag, bzw. werden bei einem zu großen N - Trimethoxysilyl - N,N,N - trimethylammoniumchlorid - Gehalt gar nicht fest.

Weitere Aufmerksamkeit dieser Arbeit lag auf dem Gelierungsprozess des Si - Prekursors. Es wurden sowohl die Hydrolyse, als auch die Kondensation des Glykolesters mit ^{29}Si - NMR untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Sol - Gel - Prozess - Verlauf weder einem Cluster - Cluster noch einem Monomer - Cluster - Wachstum eindeutig zugeordnet werden kann. Für den Reaktionsverlauf bedeutet dies, dass zunächst eine schnelle Hydrolyse der Prekursormoleküle stattfindet, die dadurch relativ bald abgeschlossen ist. Nach der Hydrolyse bilden sich Dimere und kleinere Oligomere. Es finden also hauptsächlich Zweifach- und Dreifachverknüpfungen statt, weil die Prekursormonomere bevorzugt an die Enden von Ketten kondensieren. Erst später tritt dann auch die Kondensation zwischen Kettenenden und -mitten auf.

Kapitel 8

Summary

The advantageous optical, acoustical and mechanical properties of aerogels result from a combination of a solid matrix with air filled nanopores.

The aim of this study was to point out the connection between the chemistry of the sol gel process and the structure of these gels. This work also shows how the structure of the aerogels influences the properties of these materials. This is especially important, because those dependance are not yet fully understood.

Though a lot of research has been dedicated to this field, a chemical design of aerogel properties is not yet possible and there is no detailed understanding, how the structure influences the properties of these aerogels. This lack of understanding attracted a lot of research work of hybrid materials in the last few years. The current research focuses more and more on highly ordered materials. Technological applications lie in the field of catalyses, adsorbents and membranes.

In this work nanoporous, structured materials were synthesized. The pore diameters of these materials are in the range of 5 to 30 nm.

In order to synthesize structured, porous materials, a new procedure was used : lyotropic mesophases with rod like aggregates or bilayer structures were used as templates for the pores and the structure of the surrounding ceramic, obtained through the sol - gel - process. An important aspect of this

work is therefore the examination of the mesophases, which is prerequisite for the template synthesis. Of interest was if these phases could be aligned by a magnetic field. An additional focus was also if these phases are suited for the sol - gel - process. The precursor and the products of the hydrolysis reaction must not destroy the structure of the liquid crystals.

Examinations with the systems C₁₄DMAO, hexanol, water, HCOOMe und C₁₄DMAO, water, HCOOMe show that the lamellar and the hexagonal phases of these systems can be completely and macroscopically oriented in the presence of a high magnetic field. The transition between the sponge phase and the lamellar phase of the C₁₄DMAO, hexanol, water system was used to create macroscopically aligned systems by exploiting the special kinetic reaction with HCOOMe to orient the system in a high magnetic field. The alignment process was studied by ²H - NMR spectra measurements. These measurements allow to the determination of the orientation of the lamellar phase and the estimation of the time constant of the alignment process. We further showed that the formation of the hexagonal phase of C₁₄DMAO under the influence of a magnetic field results in an ordered hexagonal system. This is one important step for the use of organic templates for ceramic nanofilters.

In addition to that the hydration effect of these systems were examined. Unfortunately the Si - precursor influences these phases too much. Already a small amount of the Si - precursor generates a phase transition, which can not be compensated.

Further ²H - NMR studies show phase transitions of the system C₁₂E₅ and water. The measurements track the temperature induced phase transitions from the isotropic phase to the lamellar and hexagonal phases. Also here a complete orientation of the phases could be obtained. For the first time it was possible to obtain aligned phases after adding the Si - precursor. Gel objects were synthesized, dried and characterized. The synthesized gels are white, with a specific surface of 700 - 800 m²/g and pores with 5 - 30 nm. The pore system of these samples show a new structure (a honeycombstructure), but

a template effect is not be proven.

In order to get better suited template systems, further samples with PTFE - fibrilles and other liquid crystal systems ($C_{12}E_7$ with C_{14} DMAO or lauric acid or C_{14} - betain) were investigated. The template phases could be aligned in a magnetic field and from some samples gel objects could be produced. Because of the large number of influencing variables (drying, amount of precursor etc.) additional efforts are necessary to obtain detailed information of the interaction of the different factors. The gels made from the precursor and the $C_{12}E_7$ - system are not homogenous. The samples split in two phases and precipitation is observed. The samples of the precursor and the PTFE - fibrilles are promising. The fibers can be aligned uniformly in a magnetic field. The fibrilles are mixable with the precursor in every ratio. Furthermore the fibrilles are easy to remove from the gel objects. A disadvantage is that the orientation of the fibrilles is destroyed as soon as the geled sample is removed from the magnetic field. This means that the fibrilles are only loosely enough incorporated into the gel network. Additional blockcopolymers (F127) or charged N - trimethoxysilyl - N,N,N - trimethylammoniumchlorid - molecules can improve the incorporation of the fibrilles, thus strengthening the template effect of the PTFE fibrilles. First attempts in this direction were made. The gels show precipitation and some samples with N - trimethoxysilyl - N,N,N - trimethylammoniumchlorid do not gel.

In addition to that we turn our attention to the sol - gel process of the precursor. The hydrolysis and the condensation reaction of the Si - precursor were investigated using ^{29}Si - NMR - measurements. It could be demonstrated that the sol - gel - process is not a cluster - cluster nor a monomer - cluster growth. The hydrolysis reaction of the precursor is very fast, ending the hydrolysis reaction early. After the hydrolysis reaction mainly dimers and small oligomers are formed. Only connections into two or three directions took place. As a consequence of that the precursor molecules prefer to condensate mainly on the end of a chain. Only in the latest stages the connections between the chain ends and the middle parts of the chains are

formed.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Firouzi und D. Kumar und L.M. Bull und T. Besier und P. Sieger und Q. Huo und S.A. Walker und J.A. Zasadzinski und C. Glinka und J. Nicol und D. Margolese und G.D. Stucky und B.F. Chmelka. *Science*, 267:1138, 1995.
- [2] J.H. Fendler und F.C. Meldrum. *Adv. Mater.*, 7:607, 1995.
- [3] K.D. Schmitt und C.T-W.Chu und D.H. Olson und E.W. Scheppard und S.B. McCullen und J.B. Higgins und J.L. Schlenker J.S. Beck, J.C. Varuli und W.J. Roth und M.E. Leonowicz und C.T. Kresge. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10834, 1992.
- [4] C.T. Kresge und M.E. Leonowicz und W.J. Roth und J.C. Vartuli und J.S. Beck. *Nature*, 359:710, 1992.
- [5] S.H. Tolbert und A. Firouzi und G.D. Stucky und B.F. Chmelka. *Science*, 278:264, 1997.
- [6] D.W. Breck. *Zeolite Molekular Sieves*, J. Wiley:New York, 1974.
- [7] B.M. Lok und T.R. Cannan und C.A. Messina. *Zeolites*, 3:282, 1983.
- [8] L.Puppe. *Chem. unserer Zeit*, 4:117, 1995.
- [9] H. Hoffmann und W. Ulbricht. *Chem. unserer Zeit*, 29:76, 1995.
- [10] G. Hertel und H. Hoffmann. *Liq. Cryst.*, 5, 6:1883–1898, 1989.
- [11] F. Schüth. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, 3:174, 1998.

- [12] J.D. Ramsay. Die tenside. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, 1:208, 1996.
- [13] A. Corma. Chem rev. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, 97:2373, 1997.
- [14] S.R.J. Oliver und G.A. Ozin. *J. Matter. Chem.*, 8:1081, 1998.
- [15] T. Jiang und G.A. Ozin. *J. Matter. Chem.*, 8:1099, 1998.
- [16] G.S. Attard und P.N. Barlett und N.R.B. Coleman und J.M. Elliott und J.R. Owen und J. Wang. *Science*, 278:838, 1997.
- [17] D. Zhao und J. Feng und Q. Huo und N. Melosh und G.H. Fredrickson und B.F. Chmelka und G.D. Stucky. *Science*, 279:548, 1998.
- [18] A. Imhof und D.J. Pine. *Nature*, 389:948, 1997.
- [19] B.T. Holland und C.F. Blanford und A. Stein. *Science*, 281:538, 1998.
- [20] C.J.B. Brinker und Y. Lu und A. Sellinger und H. Fan. *Adv. Mater.*, 11:579, 1999.
- [21] S. Schacht F. Schüth Q. Huo und D. Zhao und J. Feng und K. Weston und S.K. Buratto, G.D. Stucky. *Adv. Mater.*, 9:974, 1997.
- [22] A. Monnier und F. Schüth und Q. Huo und D. Kumar und D. Margolese und G.D. Stucky und M. Kirshnamurty und P.Petroff und A. Firouzi und M. Janicke und B.F. Chmelka. *Science*, 261:1299, 1993.
- [23] Q. Huo und D. Margolese und U. Ciesla und D.G. Demuth und P. Feng und T.G. Gier und P. Sieger und A. Firouzi und B.F. Chmelka und F. Schüth und G.D. Stucky. *Chem. Mater.*, 6:1176, 1994.
- [24] S.A. Walker und J.A. Zasadzinski und C. Glinka und J. Nicol und D. Margolese und G.D. Stucky und B.F. Chmelka A. Firouzi und D. Kumar und L.M. Bull und T. Besier und P. Sieger und Q. Huo. *Science*, 276:1138, 1995.

- [25] G.D. Stucky und A. Monnier und F. Schüth und Q. Huo und D. Kumar und D. Margolese und Kirshnamurty und P. Petroff und A. Firouzi und M. Janicke und B.F. Chmelka. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 240:187, 1994.
- [26] C.J. Brinker und G.W. Scherer. *Sol Gel Science*, Academic Press, 1990.
- [27] S.E. Friberg und C.C. Yang und J. Sjöblom. *Langmuir*, 8, 1992.
- [28] L.L. Hench und J.K. West. *Chem. Review*, 90, 1990.
- [29] H.E. Bergna (Hrsg.). *The Colloid Chemistry of Silica*, American Chemical Society:Washington, 1994.
- [30] R.K. Iler. *The Chemistry of Silica*, J. Wiley:New York, 1979.
- [31] K. Sattler. *Dissertation, Universität Bayreuth*, 1999.
- [32] K. Sattler. *Diplomarbeit, Universität Bayreuth*, 1996.
- [33] N. Hüsing und U. Schubert. *Angew. Chem.*, 110, 1998.
- [34] J.D. Mackenzie. *Science of Ceramic Chemical Processing*, L.L. Hench, D.R. Ulrich, J. Wiley and sons:NewYork, 1986.
- [35] H. Schmidt und A. Kaiser und M. Rudolph und A. Lentz. *Science of Ceramic Chemical Processing*, L.L. Hench, D.R. Ulrich, J. Wiley and sons:NewYork, 1986.
- [36] J.S. Beck und J.C. Varuli und W.J. Roth und M.E. Leonowicz und C.T. Kresge und K.D. Schmitt und C.T.W. Chu und D.H. Olson und E.W. Scheppard und S.B. McCullen und J.B. Higgins und J.L. Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.*, 27:114, 1992.
- [37] C.T. Kresge und M.E. Leonowicz und W.J. Roth und J.C. Vartuli und J.S. Beck. *Nature*, 359, 1992.
- [38] Q. Abillon und E. Perez. *J. Phys. (Paris)*, 51, 22:2543–2556, 1990.

- [39] H. Hoffmann und W. Ulbricht. Die tenside. *Hanser, München*, K. Koswig, H. Stache, 1993.
- [40] M.D. Sacks und R.S. Sheu. *J. Non-Cryst. Solids*, 92, 1987.
- [41] C.J. Brinker und G.W. Scherer. *Sol Gel Science*, Academic Press, 1990.
- [42] Gerd Wedler. Lehrbuch der physikalischen chemie. VCH:Weinheim, 1987.
- [43] S. Brunauer und P.H. Emmett und E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938.
- [44] R.A. Pierotti und J. Rouquerol und T. Siemieniowska K.S.W. Sing und D.H. Everett und R.A.W. Haul und L. Moscou. *Pure Appl. Chem.*, 57, 1985.
- [45] E.P. Barrett und L.G. Joyner und P.P. Halenda. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951.
- [46] H.D. Dörfler. Grenzflächen und kolloidchemie. VCH:Weinheim, 1994.
- [47] U. Kästner. *Dissertation, Universität Bayreuth*, 1995.
- [48] C.A. Fyfe. Solid state nmr for chemists. *C.F.C. Press Guelph, Ontario, Canada*, 1983.
- [49] J.W. Emsley (Hrsg.) und D. Reidel. Nuclear magnetic resonance of liquid crystals. *Publishing Company; Dordrecht, Boston, Lancaster*, 1985.
- [50] Claudia Schmidt. *Habilitation, Universität Freiburg*, 1995.
- [51] S. Peukert. *Dissertation, Universität Bayreuth*, 1997.
- [52] ABCR GmbH und Co.KG. Gelest 2000 silane und silicone. 1998.
- [53] Gmelin. *Silicium Band C*, 1958.
- [54] R.C. Mehrotra und R.P.Narain. *Indian J. Chem.*, 5:444, 1967.

- [55] B. Fraucmpre und B. Lindman. *J. Phys. Chem.*, 91:383, 1987.
- [56] H. Hoffmann und G. Oetter und B. Schmander. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 73:95, 1987.
- [57] J.F. Rathman und S. Christian. *Langmuir*, 6:391, 1990.
- [58] H. Röhring und R. Stephan. *Industrial applications of surfactants, Karlsruhe, D.R. (Ed), Cambridge*, 1990.
- [59] D.G. Kolb und R.G. Laughlin und F.P. Krause und R.E. Zimmerer. *J. Phys. Chem.*, 67:51, 1963.
- [60] A. Cipiciani und S. Primieri. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2,1365, 1990.
- [61] G. Engelhardt und W. Atlenburg und D. Hoebbel und W. Wicker. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 43:428, 1977.
- [62] R.K. Harris und C.T.G. Knight. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 421:726, 1980.
- [63] I. Artaki und S. Sinha und A.D. Irwin und J. Jonas. *J. Non - Cryst. Solids*, 72:391, 1985.
- [64] I. Artaki und M. Bradley und T.W. Zerda und J. Jonas. *J. Phys. Chem.*, 89:4399, 1985.
- [65] I. Artaki und T.W. Zerda und J. Jonas. *Mater. Lett.*, 3,12:493, 1985.
- [66] J.C. Pouxviel und J.P. Boilot und J.C. Beloeil und J.Y. Lallemand. *J. Non - Cryst. Solids*, 89:345, 1987.
- [67] L.W. Kelts und N.J. Effinger und S.M. Melpolder. *J. Non - Cryst. Solids*, 83:353, 1986.
- [68] G.E. Maciel und D.W. Sindorf. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:7606, 1980.
- [69] A.J. Vega und G.W. Scherer. *J. Non - Cryst. Solids*, 111:153, 1989.

- [70] P. Meakin. *Phys. Rev. Letters*, 51:1119, 1983.
- [71] C.J. Brinker und C.W. Scherer. *Sol Gel Science*, Academic Press:SanDiego, 1990.
- [72] K.J. Laidler und J.C. Polany. *Reaction Kinetics vol.3 Pergamon Press, Oxford*, 1965.
- [73] Jose Escalante.
- [74] K. Schwarz. *Z. Elektrochem.*, 474:40, 1936.
- [75] M. Valiente und C. Thunig und U. Munkert und U. Lenz and H. Hoffmann. *J. Colloid Interface Sci.*, 160:39, 1993.
- [76] U. Munkert. Dissertation, universität bayreuth. 1994.
- [77] H. Hoffmann und C. Thunig und U. Munkert und H.W. Meyer und W. Richter. *Langmuir*, 8:2629, 1992.
- [78] C. Thunig und H. Hoffmann und G. Platz. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 79:297, 1989.
- [79] H. Hoffmann und C. Thunig und M. Valiente. *Colloids Surf.*, 67:223–237, 1992.
- [80] S. Kidate und N. Ochiai und Y. Takahashi und I. Noda und Y. Matsushita und A. Karim und A.I. Nakatani und H. Kim und C.C. Han. *Macromolecules*.
- [81] K. Reizlein und H. Hoffmann. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 69, 1984.
- [82] L. Herbst und H. Hoffmann und J. Kalus und K. Reizlein und U. Schmelzer. *Ber Bunsen - Ges. Phys. Chem.*, 89:1050–1064, 1985.
- [83] P. Ukleja und G. Chidichimo und P. Photinos. *Liq. Cryst.*, 9, 3:359–367, 1991.

- [84] M. Bergmeier und M. Gradzielski und C. Thunig und H. Hoffmann. *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.*, 20:2251–2264, 1998.
- [85] G. Briganti und A.L. Segre und D. Capitani und C. Casieri und C. La Mesa. *J. Phys. Chem.*
- [86] M. Svärd und P. Schurtenberger und K. Fontell und B. Jönssen und B. Lindman. *J. Phys. Chem.*, 92:2261–2270, 1988.
- [87] D. Capitani und C. Casieri und G. Briganti und C. La Mesa. *J. Phys. Chem.*, 103:6088–6095, 1999.
- [88] A. Firouzi und D.J. Schaefer und S.H. Tolbert und G.D. Stucky und B.F. Chmelka. *J. Phys. Chem.*, 119:9466–9477, 1997.
- [89] A. Fischer und H. Hoffmann und P. Medick und E. Rössler. *J. Phys. Chem.*, 2002.
- [90] P.G. De Gennes und J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals 2nd ed*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [91] G. Hertel und H. Hoffmann. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 76:123–131, 1988.
- [92] G. Briganti und A.L. Segre und D. Capitani und C. Casieri und C.L. Mesa. *J. Phys. Chem.*, 103:825, 1999.
- [93] D. Capitani und C. Casieri und G. Briganti und C.L. Mesa und A.L. Segre. *J. Phys. Chem.*, 103:6088, 1999.
- [94] M. Svärd und P. Schurtenberger und K. Fontell und B. Jönsson und B. Lindman. *J. Phys. Chem.*, 92:2261, 1988.
- [95] N.-O. Persson und B. Lindman. *J. Phys. Chem.*, 79:1410, 1975.
- [96] M. Bergmeier. *Dissertation, Universität Bayreuth*, 1998.
- [97] Makoto Ogawa. *Chem. Commun.*, 1996.

- [98] Makoto Ogawa. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994.
- [99] E. Martin und M.T. Anderson und J. Odinek und P. Newcomer. *Langmuir*, 13, 1997.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2000 bis Mai 2004 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Universität Bayreuth unter der Leitung von Herrn Professor Hoffmann durchgeführt.

Mein Dank gilt ihm für das interessante Thema und die gute Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Vielen Dank auch an Herrn Professor Rössler und seinen Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung bei den NMR - Messungen.

Allen Mitarbeitern am Lehrstuhl PCI danke ich für die nette und unkomplizierte Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima während der gesamten Zeit.

Manu und Frank. Vielen Dank fürs Lesen!

Meiner Familie danke ich für ihre Unterstützung während des ganzen Studiums.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht anderweitig mit oder ohne Erfolg versucht habe diese Dissertation einzureichen. Ich habe keine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden.

Bayreuth, Mai 2004

(Annette Fischer)